

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 15 Février 1909

Section de Physique, Chimie et Toxicologie

HYDROGÉNATION, DÉSHYDROGÉNATION

ET

DÉSHYDRATATION

PAR CATALYSE

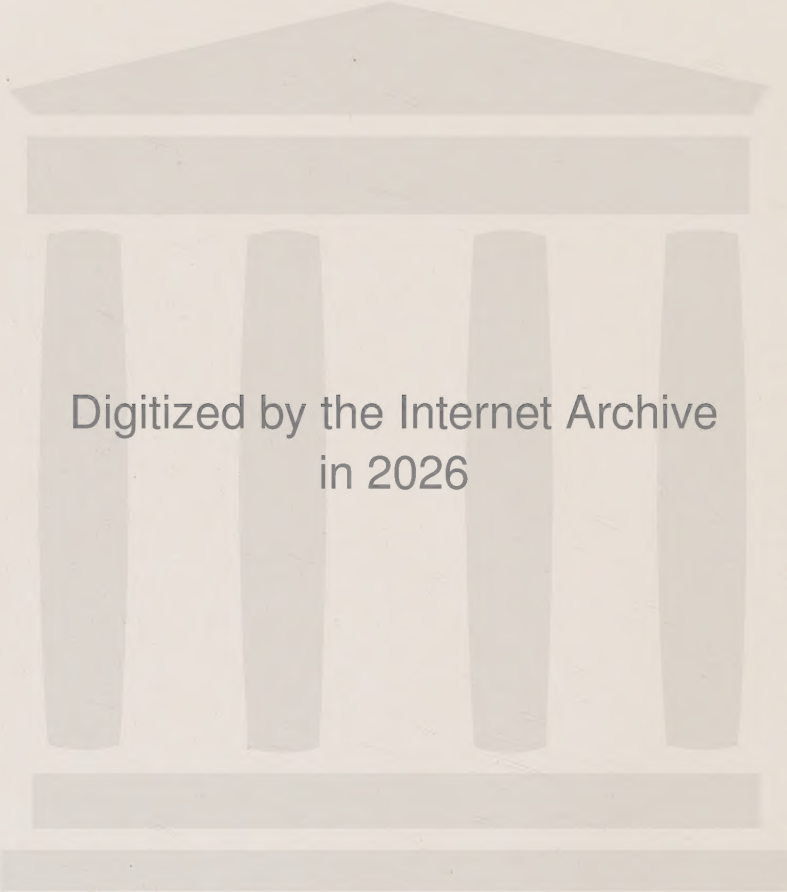
Par M. J. BOUGAULT

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES, PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS

PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ
RUE CASSETTE, 17

1909

Thèse
Paris
1909.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

HYDROGÉNATION, DÉSHYDROGÉNATION

ET

DÉSHYDRATATION

PAR CATALYSE

JUGES DU CONCOURS

MM. BOUCHARDAT, *Président*;
VILLIERS;
GAUTIER;
LEBEAU;
MOUREU;
FAYREL;
FONZES-DIACON.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. GRIMBERT;
GUERBET;
DELÉPINE;
TASSILLY.

CANDIDATS

MM. BOUGAULT;
COUSIN;
DEFACQZ;
FRANÇOIS;
VALEUR.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 15 Février 1909

Section de Physique, Chimie et Toxicologie

HYDROGÉNATION, DÉSHYDROGÉNATION

ET

DÉSHYDRATATION

PAR CATALYSE

Par M. J. BOUGAULT

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES, PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS



PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ
RUE CASSETTE, 17

1909

INTRODUCTION

L'observation des phénomènes que nous appelons catalytiques est aussi ancienne que la Chimie elle-même. Nous en trouvons un exemple des plus nets dans l'explication donnée par Clément et Desormes (1806) du rôle de l'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé dit « des chambres de plomb » (1).

Après avoir analysé les phénomènes observés au cours des différents stades de cette préparation, Clément et Desormes concluent par ces mots : « Ainsi l'acide nitrique n'est que l'instrument de l'oxygénation complète du soufre; c'est sa base, le gaz nitreux, qui *prend l'oxygène à l'air atmosphérique, pour l'offrir à l'acide sulfureux, dans un état qui lui convienne.* »

On voit là, clairement expliqué, le rôle capital d'un composé intermédiaire, d'un catalyseur, qui, sous une faible masse, par le jeu d'une réaction alternativement oxydante et réductive, peut produire l'oxydation d'une grande masse d'un autre composé.

Du reste, ce mode de réaction fort remarquable ne fut d'abord distingué par aucun nom spécial.

Peu à peu, d'autres découvertes également curieuses, et mystérieuses par certains côtés, telles que la saccharification de l'amidon par les acides et par le malt, découverte en 1811 et 1814 par Kirchoff, l'expérience de la lampe sans flamme de Davy (1817), l'inflammation du mélange tonnant sous l'action de l'éponge de platine (Døbereiner, 1823), la décomposition de l'eau oxygénée par certains corps poreux, appelèrent l'attention sur tout un groupe de phénomènes qui semblaient déterminés plutôt par la présence d'un

certain composé que par son intervention réelle dans les échanges d'éléments constituant la réaction.

Ce fut seulement en 1835 que Berzélius (2), qui avait surtout en vue les phénomènes provoqués par les agents dits de contact, les réunit en un seul groupe sous le nom de phénomènes catalytiques.

Pour lui, « la force catalytique paraît consister en ceci, que les corps par *leur seule présence, et non par leurs affinités*, peuvent éveiller les affinités assoupies à cette température; de sorte qu'en conséquence de celles-ci, dans une combinaison, les éléments se groupent en telle autre relation qui produise une neutralisation électro-chimique plus parfaite ».

Cette définition de Berzélius n'admettant comme catalyseur que les véritables agents de contact, c'est-à-dire uniquement *ceux qui agissent par leur seule présence...*, tendrait donc à exclure de la catalyse tous les phénomènes où le catalyseur agit en formant des composés intermédiaires dans la composition desquels il entre lui-même, c'est-à-dire un groupe très nombreux de phénomènes qu'on est convenu, depuis longtemps, d'appeler catalytiques. Elle ne peut donc servir de base à notre travail.

Assez récemment, le savant physico-chimiste M. Ostwald (3) a posé du catalyseur la définition suivante :

Un catalyseur est une substance qui sans apparaître dans le produit final d'une réaction, en modifie la vitesse.

Cette définition, donnée surtout dans le but de fournir à des recherches expérimentales nouvelles une base précise, accessible aux mesures quantitatives, ne saurait être acceptée sans restriction pour le but que nous nous proposons. Elle ne tend à rien moins, en effet, qu'à faire rentrer toute la Chimie dans le domaine de la catalyse, car, ainsi que le dit M. Ostwald lui-même, il n'est guère de réactions qui ne puissent être influencées, ni de substance chimique, théoriquement du moins, qui ne puisse jouer le rôle d'un catalyseur.

La difficulté que l'on rencontre à bien préciser ce qu'on doit entendre par catalyse est sans doute la raison pour

laquelle les nombreux chimistes qui se sont occupés de la catalyse paraissent s'être désintéressés de sa définition.

La conséquence de cette absence de règles a été de rendre arbitraire l'emploi du mot *catalytique* appliqué à telle ou telle réaction. Suivant l'idée qui l'inspire, suivant même l'époque où il produit ses travaux, le chimiste aura une tendance à attribuer à la catalyse une part plus ou moins grande dans les réactions qu'il étudie.

De là résulte qu'on peut rencontrer deux réactions ne différant entre elles par rien de saillant, et dont l'une est appelée catalytique et l'autre non.

En voici deux exemples :

1^o M. Senderens, dont le nom sera souvent cité au cours de ce travail, associé à celui de M. Sabatier dans leurs beaux travaux sur la catalyse, dans un article sur la déshydratation par catalyse (96), s'exprime ainsi : « Je me permettrai, en terminant, de signaler l'emploi d'un mode de catalyse qui trouve son application lorsque l'action catalytique s'exerce à une température inférieure à celle de l'ébullition du corps soumis à cette action. Il consiste tout simplement à mêler le catalyseur avec le corps solide ou liquide dans un ballon et à chauffer.

« C'est ainsi que, en mélangeant du sulfate d'alumine, ou de l'alumine, avec de la glycérine dans un ballon à distiller, communiquant avec un tube en U refroidi par de la glace fondante, j'ai obtenu un dégagement régulier et abondant d'acroléine. »

Quelle différence existe entre cette réaction et celle, classique, qui consiste à chauffer la glycérine avec du bisulfate de potasse ? Pourquoi la préparation avec le sulfate d'alumine est-elle le fait d'une réaction catalytique ? et pourquoi celle avec le bisulfate de potasse n'a-t-elle jamais été appelée ainsi ?

2^o Lorsqu'on fait passer la vapeur d'alcool amylique sur l'alumine chauffée dans un tube de verre, on obtient une déshydratation avec formation d'amylène : réaction catalytique, disent M. Ipatiew, d'une part, M. Senderens, d'autre part.

Or, M. Etard (4) a réalisé exactement la même déshydratation en faisant tomber de l'alcool amylique goutte à goutte sur du chlorure de zinc chauffé dans une bouteille à mercure. C'est bien la même forme de réaction ; la seule différence consiste dans le remplacement de l'alumine par le chlorure de zinc. Et cependant nulle part dans le travail de M. Etard il n'est question de catalyse, pas plus que dans celui de MM. Le Bel et Greene (5) qui utilisent la même réaction pour la déshydratation de l'alcool butylique.

Il n'y a, du reste, aucune intention de critique, de notre part, dans ces remarques, nous voulons seulement faire ressortir la difficulté de réunir dans une même définition tous les phénomènes qui ont été appelés catalytiques par les différents auteurs.

Nous-même n'avons pas la prétention de résoudre cette difficulté ; mais comme il est cependant nécessaire, au début de ce travail, de définir ce que nous convenons d'entendre par catalyse afin d'attribuer des limites à notre sujet, nous pensons nous rapprocher autant que possible de ce qui est accepté implicitement par la majorité des chimistes en prenant comme définition de la catalyse, ou, ce qui revient au même, du catalyseur, la définition de M. Ostwald, et en y ajoutant la condition que *la masse du catalyseur sera très petite par rapport à la masse des produits formés.*

Cette définition n'est pas parfaite et nous rencontrons bien des difficultés dans son application rigoureuse ; nous nous efforcerons cependant de nous en rapprocher le plus qu'il nous sera possible.

Ceci posé, notre travail se divise tout naturellement en trois parties :

1^{re} Partie : Hydrogénation par catalyse.

2^e Partie : Déshydrogénation par catalyse.

3^e Partie : Déshydratation par catalyse.

PREMIÈRE PARTIE

HYDROGÉNATION PAR CATALYSE

CHAPITRE PREMIER

Méthodes générales

Les premières réactions catalytiques produites sous l'action des métaux ont été des réactions d'oxydation. L'expérience de la lampe sans flamme de Davy (1817) et surtout les expériences de Dœbereiner (1823) sur l'inflammation spontanée des mélanges d'oxygène et d'hydrogène en présence de la mousse de platine, qui en sont les premiers exemples rapportés dans l'histoire de la Chimie, frappèrent beaucoup les savants de l'époque et excitèrent au plus haut point leur intérêt.

Dulong et Thénard, au sujet de l'expérience de Dœbereiner, s'expriment comme suit dans une note présentée à l'Académie (6).

« M. Dœbereiner, professeur de l'Université d'Iéna, vient de découvrir un des phénomènes les plus curieux que puissent présenter les sciences physiques. Nous ne connaissons le travail qu'il a fait à ce sujet que par l'annonce qui en a paru dans le *Journal des Débats*, du 24 août dernier, et par une lettre de M. Kastner à M. le Dr Liebig, que ce savant, actuellement à Paris, a bien voulu nous communiquer. Il y est dit que M. Dœbereiner a observé que le platine en éponge détermine, à la température ordinaire, la combustion de l'hydrogène avec l'oxygène, et

que le développement de chaleur résultant de cette action peut rendre le métal incandescent. Nous nous sommes empressés de vérifier un fait aussi surprenant. Nous l'avons trouvé très exact; et comme l'expérience peut se faire avec la plus grande facilité, nous allons l'exécuter sous les yeux de l'Académie. »

A la suite d'un tel retentissement, les recherches ne pouvaient manquer de se multiplier pour tâcher d'élucider un si curieux phénomène. On expérimenta non seulement avec le platine, mais aussi avec un certain nombre de métaux voisins, pris également sous forme très divisée; des corps poreux non métalliques, charbon, pierre ponce, etc., furent aussi essayés dans des buts divers. Mais la presque totalité des recherches, à l'image de l'expérience de Döbereiner, concernaient des phénomènes d'oxydation. Le plus intéressant résultat obtenu dans cette voie est dû à Philipps qui réalisa l'oxydation de l'anhydride sulfureux par l'oxygène sous l'influence catalytique de la mousse de platine et proposa son application à la fabrication industrielle de l'acide sulfurique. Ce projet a été réalisé depuis avec le grand succès que l'on connaît.

En 1838, Kuhlmann (7) montra que tous les oxydes de l'azote, mélangés avec un excès d'hydrogène, sont susceptibles d'être transformés en ammoniaque au contact de la mousse de platine; la réaction se fait déjà à froid pour certains d'entre eux et pour d'autres à température peu élevée. Non seulement l'hydrogène réduit les oxydes de l'azote, mais la vapeur d'alcool, l'éthylène sont susceptibles de produire le même résultat; dans ces derniers cas, il se forme en même temps de l'acide cyanhydrique avec dépôt de charbon.

Enfin, sous la même action catalytique du platine, l'hydrogène peut encore s'unir au cyanogène pour donner du cyanhydrate d'ammoniaque.

Ce sont là, à notre connaissance, les premières expériences d'hydrogénation catalytique. Encore faut-il remarquer qu'ici il n'y a pas hydrogénation simple, mais désoxydation suivie d'hydrogénation.

Kuhlmann n'a pas méconnu l'importance de cette nouvelle méthode de travail et il termine son mémoire, en disant :

« Ce moyen d'action qui produit des combinaisons si nombreuses, des transformations si variées, donnera naissance à des produits nouveaux ; il deviendra pour le chimiste aussi utile et d'une application presque aussi générale que la vapeur et l'électricité. On pourra même très souvent trouver dans l'éponge et le noir de platine une source d'action à laquelle aucun autre agent connu ne saurait suppléer : c'est surtout lorsqu'il s'agit d'opérer sur des corps altérables par une température élevée que le platine divisé rendra de grands services. »

Mais l'expérience la plus importante d'hydrogénation catalytique réalisée au moyen de métaux est celle qui fut effectuée par Debus en 1863. En faisant passer un mélange d'acide cyanhydrique et d'hydrogène sur du noir de platine, il obtint le produit de l'hydrogénation complète du nitrile formique : la méthylamine. Malheureusement la formation sur le platine d'un cyanure double de platine et de méthylamine limite la réaction en détruisant l'activité catalytique du métal. Sans cette circonstance fâcheuse, l'expérience de Debus réaliserait le type parfait des hydrogénations catalytiques telles que MM. Sabatier et Sendereus nous les ont fait connaître.

Debus essaya en outre de réduire de la même façon le nitrite d'éthyle dans l'espoir d'obtenir l'éthylamine. Ce choix n'était pas heureux, l'éther fut dédoublé et il n'obtint que de l'alcool et de l'ammoniaque. Si, au lieu du nitrite d'éthyle, il eût pris son isomère, le nitroéthane, nul doute qu'il ne fût arrivé à son but et peut-être ce succès l'eût-il fait persévérer dans la voie où il était lancé.

Quelques années plus tard (1866), Graham découvrit les propriétés absorbantes du palladium vis-à-vis de l'hydrogène (8). Il reconnut que ce métal pouvait absorber l'hydrogène en quantités considérables (jusqu'à 930 vol.), variables d'ailleurs avec son état physique, avec la température et la pression. La même propriété fut reconnue

à d'autres métaux : platine, nickel, cuivre, etc., mais à degré moindre.

Sur la question de l'état dans lequel se trouve l'hydrogène fixé sur ces métaux, les opinions les plus diverses ont été données ; et, à l'heure actuelle, l'accord ne paraît même pas encore réalisé.

Nous n'avons pas l'intention de discuter, ni même d'exposer les théories développées à ce sujet. Nous nous contenterons de faire remarquer une propriété très intéressante de l'hydrogène fixé par les métaux ; c'est de posséder une activité chimique beaucoup plus considérable que l'hydrogène libre. Or, comme cet hydrogène peut se dégager sous cette forme active dans de nombreuses circonstances, il en résulte que les métaux qui fixent l'hydrogène : palladium, platine, nickel, cuivre, etc., se présentent à nous comme les *activateurs* d'hydrogène ; ils fixent de l'hydrogène pris à l'état libre, inactif, et le rendent doué d'énergie chimique.

Nombreuses sont les réductions ou hydrogénations dont est susceptible le palladium hydrogéné. Il réduit le chlorure mercurique en chlorure mercurieux, les sels ferriques en sels ferreux, les ferricyanures en ferrocyanures, le chlorate de potassium en chlorure, l'anhydride arsénieux en arsenic, les oxydes de l'azote en eau et ammoniacque ; il transforme l'anhydride sulfureux en hydrogène sulfuré, l'azotate de potassium en azotite et ammoniacque, le nitrométhane en méthylamine, la nitrobenzine en aniline, le nitrophénol en aminophénol, l'indigo blanc en indigo bleu.

Des réactions du même ordre ont été effectuées par MM. Gladstone et Tribe (9) avec d'autres métaux hydrogénés : avec le platine hydrogéné, le cuivre hydrogéné et même avec le charbon hydrogéné.

Mais toutes ces expériences, quelque remarquables qu'elles fussent ne pouvaient avoir qu'un intérêt théorique, à cause de la discontinuité dans l'activation de l'hydrogène : il fallait d'abord préparer le métal hydrogéné et l'employer ensuite dans une deuxième expérience.

Bœttger (10) réalisa cependant une expérience de combinaison directe à froid de l'hydrogène libre avec une sub-

stance organique, l'oxyde d'éthyle : ayant mis en contact de l'éther et du palladium hydrogéné, il reconnut tout d'abord que ce dernier était décomposé rapidement en ses éléments; mais ensuite, l'hydrogène était absorbé peu à peu et finissait par disparaître complètement, sans doute en se fixant sur l'éther pour donner naissance à un composé que Bœttger n'a pas cherché à déterminer.

Quoi qu'il en soit des espoirs que pouvaient faire naître ces premiers essais, ils ne diminuent en rien le mérite qui revient à MM. Sabatier et Senderens, les véritables fondateurs des méthodes d'hydrogénation par catalyse.

On peut dire que jusqu'à leurs premières publications sur cette question, l'hydrogène moléculaire, c'est-à-dire à l'état libre, était considéré comme peu apte à se fixer sur les molécules organiques. Pour déterminer la combinaison de l'hydrogène avec les composés incomplets : carbures éthyléniques, aldéhydes, etc., il fallait, soit l'intervention de températures très élevées, comme dans les recherches de Marcelin Berthelot sur la formation des carbures, réactions qui étaient plutôt des modes de formation que des procédés de préparation, soit l'intervention d'une réaction concomitante fournissant une énergie chimique supplémentaire, laquelle était généralement fournie par l'oxydation d'un métal susceptible de décomposer l'eau : sodium, aluminium, etc., soit enfin l'intervention d'une énergie électrique : emploi du couple zinc-cuivre, hydrogénation par l'hydrogène dégagé au pôle d'une pile.

Bien qu'il soit difficile d'affirmer, dans ces derniers cas, que ces réactions se passent en dehors de tout phénomène catalytique, attendu surtout qu'il a été démontré que la nature du métal de l'électrode, son état physique, ont une certaine influence sur l'hydrogénation, nous ne nous occuperons pas dans ce travail des hydrogénations où interviennent les phénomènes électrolytiques. Seules les réactions effectuées à partir de l'hydrogène libre, de l'hydrogène moléculaire seront prises en considération.

Les premières découvertes, comportant des résultats importants, obtenus dans les hydrogénations effectuées avec

l'hydrogène libre, sont dues à MM. Sabatier et Senderens, et elles ont été effectuées en mettant à profit les propriétés catalytiques spéciales de divers métaux : nickel, cuivre, cobalt, fer, etc.

La nouveauté des procédés mis en œuvre, leur fécondité remarquable excitèrent au plus haut point l'intérêt des chimistes et imprimèrent un nouvel élan à l'étude des réactions catalytiques.

De nouvelles recherches, nées de cette première impulsion, se firent bientôt connaître et vinrent compléter d'une façon très heureuse les résultats obtenus par la méthode de MM. Sabatier et Senderens.

Ce fut d'abord M. Ipatiew qui, guidé par des recherches antérieures sur la décomposition des alcools à des pressions et des températures variées, eut l'idée de combiner l'action de la pression et de la température pour effectuer l'hydrogénation des composés organiques. Les résultats qu'il annonce s'accordent souvent avec ceux de MM. Sabatier et Senderens, mais ils en diffèrent aussi dans certains cas; et il a pu, dans les conditions qu'il préconise, effectuer des hydrogénations irréalisables à la pression ordinaire.

Dans une autre direction, M. Paal a récemment utilisé pour l'hydrogénation catalytique, les métaux en solution colloïdale dont les travaux de M. Bredig avaient mis en lumière l'activité catalytique, bien supérieure à celle des autres formes physiques des mêmes métaux.

Enfin, plus récemment encore, M. Fokin, puis M. Willstøtter viennent de réaliser l'hydrogénation régulière et continue de nombreux composés organiques, par un simple passage d'hydrogène à froid, en employant, comme catalyseur, le noir de platine en suspension dans la solution alcoolique ou éthérée du corps à hydrogéner.

Cet ensemble de recherches a eu cet heureux résultat de rendre accessibles aux chimistes une foule de composés jusqu'ici inconnus, ou dont l'obtention était malaisée. Les nouvelles méthodes, élaborées depuis quelques années à peine, comptent déjà parmi les plus fécondes.

D'après ce que nous venons de dire, l'hydrogénation par catalyse peut se diviser en deux parties.

La 1^{re} comprend l'hydrogénation par voie sèche, à savoir l'hydrogénation à la pression ordinaire (Sabatier et Senderens) et l'hydrogénation sous hautes pressions (Ipatiew).

La 2^e comprend l'hydrogénation par les métaux colloïdaux (Paal) et l'hydrogénation par le noir de platine (Willstætter).

Nous exposerons d'abord, et dans cet ordre, les méthodes générales indiquées par les auteurs cités, puis nous résumerons les résultats obtenus avec chaque métal catalyseur.

Nous terminerons par l'étude de l'emploi de quelques oxydes utilisés dans le même but.

Méthode d'hydrogénation catalytique par les métaux de MM. Sabatier et Senderens

En reprenant l'étude des faits observés par MM. Moissan et Moureu (11) dans l'action de l'acétylène sur du cobalt, du nickel ou du fer réduits, ainsi que sur du noir de platine, MM. Sabatier et Senderens furent conduits à essayer l'action combinée de l'hydrogène et de l'acétylène en présence de ces mêmes métaux. C'est ainsi qu'ils furent amenés à découvrir les propriétés catalytiques hydrogénantes des métaux vis-à-vis un nombre considérable de composés organiques. Leurs recherches, poursuivies sans interruption depuis 1897, ont doté la science d'une méthode de travail dont on pourra apprécier la grande fécondité d'après les résultats qu'elle a déjà fournis et qui seront résumés plus loin.

Le principe de la méthode de MM. Sabatier et Senderens est le suivant : *Faire passer un courant d'hydrogène pur entraînant la vapeur du corps à hydrogéner, sur le métal, réduit de son oxyde, et chauffé à une température convenable.*

L'appareil dans lequel on effectue cette opération

consiste essentiellement, outre le générateur d'hydrogène et un dispositif convenable pour recevoir les produits de la réaction, en un tube à réactions dont MM. Sabatier et Senderens donnent la description suivante (12) :

Le tube à réactions se compose d'un tube de verre plus ou moins long (0 m., 65 à 1 m.) de 14 mm. à 18 mm. de diamètre intérieur, contenant, sur une longueur plus ou moins grande (0 m., 35 à 0 m., 80) une trainée peu épaisse de l'oxyde qui doit servir à préparer le métal catalyseur. Le tube est généralement chauffé sur une grille analogue à celles qu'on emploie pour les analyses organiques, mais où les becs Bunsen sont munis de sortes d'éventails à petits trous, de manière à donner une série de petites flammes égales entre elles et très rapprochées qui répartissent bien la chauffe. Le tube est couché dans une rigole de tôle hémicylindrique, où il repose sur une couche assez épaisse de magnésie calcinée ou de sable fin. La température est indiquée très simplement par un thermomètre en verre vert gradué jusqu'à 450°, qui est couché dans la rigole à côté du tube et dont on peut faire varier la position pour vérifier l'uniformité de l'échauffement.

Pour certaines déterminations, plus précises, on peut se servir d'une étuve parallépipédique en cuivre (longueur 0 m., 65, largeur, 0 m., 16, hauteur, 0 m., 12), dont le centre est traversé de part en part par un tube horizontal de cuivre, à l'intérieur duquel on dispose, à côté d'un thermomètre, le tube renfermant déjà la trainée de métal réduit, préparé auparavant par chauffage sur une grille. Un régulateur métallique de température, placé, dans un tube de cuivre parallèle au premier, à l'intérieur de l'étuve, agit sur le gaz qui alimente la rampe de chauffage et permet de maintenir à une température déterminée, uniforme et invariable, le liquide que contient l'étuve et, par conséquent, le tube à réactions. Ce liquide peut être de l'huile ou, pour les températures supérieures à 250°, le mélange à poids égaux de nitrates de potassium et de sodium, qui est liquide à partir de 225°.

Le chauffage sur la grille est moins régulier, mais

il offre l'avantage de laisser voir dans l'intérieur du tube.

M. Brunel (13) qui, l'un des premiers, a appliqué la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens, emploie un dispositif analogue à celui de ces savants. Mais, il substitue, au chauffage au gaz, le chauffage électrique réalisé en faisant passer le courant dans une spirale de ferro-nickel de 1 mm. de diamètre, entourant le tube à réaction sur toute la partie à chauffer. La température se règle facilement à l'aide de résistances convenables.

L'introduction de la substance à hydrogéner se fait sans difficulté si c'est un gaz. On l'amène par une des branches d'un tube à fourche, dont l'autre branche amène l'hydrogène, de manière que le mélange se fasse un peu avant l'entrée dans le tube à réaction. Le réglage du débit des deux gaz se fait par un dispositif facile à imaginer.

Si le composé à hydrogéner est liquide, mais suffisamment volatil, on peut se contenter d'y faire barboter le courant d'hydrogène. L'entraînement pourra être ainsi suffisant, par exemple dans le cas du benzène.

Mais le plus souvent la quantité de vapeur ainsi entraînée serait insuffisante et il est nécessaire de faire arriver le liquide à hydrogéner directement dans le tube à réactions. On se sert, pour cela, d'un tube large qui reçoit le liquide à hydrogéner; le fond de ce tube est traversé par l'extrémité d'un tube capillaire coudé à angle droit, dont l'autre extrémité débouche à la partie antérieure du tube à réactions, quelques centimètres avant d'atteindre la couche de métal catalyseur. Afin de réaliser un écoulement continu et éviter que le liquide, dont le débit est toujours faible, ne s'écoule goutte à goutte, on s'arrange de manière que l'extrémité du tube capillaire touche la paroi interne du tube à réaction, le long de laquelle glisse constamment le filet liquide. Il est utile, d'autre part, de maintenir dans le tube large le niveau du liquide à une hauteur constante, ce qui assure un débit régulier.

Pour les substances *solides* à point de fusion bas, on peut s'arranger à les maintenir liquides en enveloppant le tube

distributeur par un bain d'air chauffé à température convenable, et, dans ce cas, le même tube qui sert pour les liquides peut encore être utilisé. Mais si la substance a un point de fusion élevé, cette disposition n'est plus pratique et on ne peut éviter les obstructions. On place alors directement le produit dans les nacelles à la partie antérieure du tube à réactions, en avant du métal réduit.

Dans tous les cas, que la substance soit liquide ou solide, on doit s'arranger pour que ce soit le mélange de sa vapeur avec l'hydrogène qui arrive au contact du métal, et qu'aucun liquide ou solide ne vienne souiller le catalyseur.

Le dispositif pour la réception des produits d'hydrogénation n'a pas besoin d'être décrit; il est, dans chaque cas, facile à imaginer et variera nécessairement avec la nature du produit à recueillir. Nous nous contenterons de faire observer que, dans le cas où ce dernier est liquide, mais très volatil, la grande quantité de gaz hydrogène dans laquelle se trouve diluée sa vapeur, oblige, pour la condenser sans trop de pertes, à un refroidissement soigné.

Préparation du métal catalyseur. — Les métaux catalyseurs ayant une activité d'autant plus grande, à poids égal, qu'ils présentent une plus grande surface, on vise à les obtenir dans le plus grand état de ténuité et, en même temps, à faciliter leur contact avec les gaz et vapeurs à combiner.

Les métaux, réduits de leurs oxydes par l'hydrogène, réunissent les meilleures conditions pour atteindre le but cherché.

Pour les préparer, on part des azotates purs que l'on calcine au rouge sombre. L'oxyde obtenu, qu'on vérifie bien exempt de chlore et de soufre, est ensuite réduit dans l'appareil même où doivent être produites les hydrogénations.

M. Brunel (13) conseille pour faciliter la pénétration des gaz dans la masse de l'oxyde, de le diviser au moyen de pierre ponce. Il incorpore donc de la pierre ponce dans la

bouillie d'oxyde humide et la dessèche à l'étuve en remuant pour assurer l'adhérence de l'oxyde. C'est cette pierre ponce qu'on introduit alors dans le tube à réactions pour la soumettre à la réduction par l'hydrogène.

Température de réduction de l'oxyde. — On sait que d'une façon très générale l'activité chimique d'un composé quelconque est d'autant plus grande qu'il a été porté à une température moins élevée; il suit de là que l'activité du métal sera d'autant plus grande que sa température de réduction sera plus basse. Il en est, en effet, toujours ainsi. Il semble donc, *a priori*, qu'on ait intérêt à opérer cette réduction à la température la plus basse possible; en fait, ce n'est pas toujours désirable. Un métal trop actif peut quelquefois compromettre par son activité même la bonne marche de la catalyse.

Le plus souvent, d'après MM. Sabatier et Senderens, la température de 350° pour la réduction de l'oxyde de nickel est celle qui convient le mieux. Le nickel, réduit au rouge, n'est que peu actif; réduit au-dessous de 300°, il est très actif, mais s'use plus vite.

On a cependant intérêt parfois à se servir de nickel aussi actif que possible pour produire des hydrogénations qui ne s'accomplissent pas avec un nickel réduit à 300°, dans ce cas on prépare le nickel à température plus basse. M. Godchot (14), pour réaliser la transformation de l'anthracène en divers hydrures, a employé du nickel réduit à 255-260°.

Cette faculté plus ou moins grande d'hydrogénation ne se révèle pas seulement par la quantité plus ou moins grande de substance hydrogénée, mais aussi par la nature de la réaction chimique effectuée. Ainsi, M. Darzens (15) en hydrogénant à 190-195° les cétones aromatiques de formule générale C^6H^5-CO-R à l'aide du nickel réduit, préparé à 300°, limite rigoureusement la réaction au carbure saturé $C^6H^5-CH^2-R$. En faisant usage d'un catalyseur plus actif, préparé à température beaucoup plus basse que 300°, il produit le dérivé hexahydro-

géné correspondant. De même encore, le même savant a montré que les cétones grasses non saturées sont converties en cétones saturées, sans hydrogénation de la fonction acétone, en utilisant du nickel préparé à 240-250°; il est toutefois nécessaire d'abaisser en même temps la température d'hydrogénation à 180-190°.

Choix de la température de réaction. — Les différents composés susceptibles d'hydrogénation catalytique par le nickel n'ont point la même température d'hydrogénation et il convient de rechercher pour chaque cas les limites de température qui se prêtent le mieux au résultat à atteindre. Pratiquement, une limite inférieure se trouve imposée par la nécessité de maintenir à l'état de vapeur, dans le tube à réactions, aussi bien les produits à transformer que ceux résultant de leur transformation.

A partir de cette limite inférieure, il peut exister un intervalle plus ou moins étendu où la réaction est possible; généralement elle présente un maximum dans un intervalle suffisant pour qu'il soit facile d'y maintenir le tube à réactions avec le dispositif de chauffage décrit plus haut.

La température favorise toujours le processus d'hydrogénation, jusqu'à une certaine limite où le métal agissant d'après un mode d'action spécial, qui sera étudié au chapitre de la déshydrogénation, produit une action inverse en dédoublant le composé hydrogéné en hydrogène et composé primitif, et provoque même des décompositions plus profondes. Assez souvent, la température maxima d'action hydrogénante est peu éloignée de la température de décomposition et oblige à opérer dans des conditions bien déterminées; toutefois, l'intervalle dont on dispose est généralement assez étendu pour qu'il soit aisé de s'y maintenir.

Certaines hydrogénations par le nickel se produisent déjà à la température ordinaire: un mélange d'hydrogène et d'acétylène, dirigé sur du nickel réduit et froid, détermine aussitôt un échauffement du métal, et la réaction

d'hydrogénation se poursuit d'elle-même sans chauffage extérieur. L'échauffement spontané peut porter la température à 150°. Le mélange de vapeur d'aldéhyde éthylique et d'hydrogène réagit immédiatement au contact du nickel froid en donnant naissance à l'alcool.

Mais, plus généralement, il est nécessaire de chauffer artificiellement le tube à réaction sinon pour déterminer la réaction elle-même, tout au moins pour arriver à un rendement pratique. Ainsi le benzène fixe l'hydrogène dès la température de 70°; la vitesse d'hydrogénation croît avec la température jusque vers 170-200° où l'hydrogénation est maxima. Si la température du métal dépasse 270-300°, la réaction inverse due à l'action spéciale du nickel commence et limite l'hydrogénation.

Lorsqu'un composé est susceptible, pour arriver à la saturation, de fixer plusieurs molécules d'hydrogène, quel que soit le caractère non saturé de ce composé, que ce soit, par exemple, un carbure à plusieurs liaisons éthyléniques, ou que la non-saturation soit due à une fonction acétone d'une part et à une fonction éthylénique d'autre part, on peut, par un choix convenable des températures, arriver à opérer successivement les hydrogénations et à obtenir des degrés de saturation divers. Toutes choses égales d'ailleurs, la saturation par l'hydrogène s'effectue d'autant plus complètement que la température de l'opération est plus basse. M. Godchot (14), dans l'hydrogénation de l'anthracène, a obtenu le tétrahydrure à 260°, l'octohydrure à 200-205°, le perhydrure à 175-180°.

MM. Sabatier et Senderens (16), en hydrogénant la naphthaline à 200°, ont obtenu le tétrahydrure; M. Leroux (17) a pu aller jusqu'au perhydrure en opérant à 150° seulement.

On en pourrait citer d'autres exemples.

Du reste si l'hydrogénation est plus complète à basse température, elle est aussi beaucoup plus lente.

Importance de la pureté des réactifs. — L'activité catalytique du métal réduit peut persister très longtemps surtout quand il n'est employé qu'à certaines réductions où

les produits de la réaction sont aisément volatils à la température de l'expérience. Mais cette activité peut être très diminuée et même rapidement annihilée par des quantités souvent très faibles de diverses impuretés parmi lesquelles les halogènes, libres ou à l'état d'acides hydrogénés, l'hydrogène sélénié, l'hydrogène sulfuré.

Des traces de ces différents composés suffisent pour paralyser rapidement l'aptitude à la catalyse du nickel réduit.

Il en résulte qu'il faut veiller avec le plus grand soin à la pureté de l'hydrogène employé, et, en second lieu, à celle des produits à hydrogéner.

Des traces de produits thiophéniques dans le benzène ou le toluène, de composés chlorés ou bromés dans le phénol ont suffi, lors de l'hydrogénation de ces corps, pour détruire rapidement l'activité du nickel catalyseur.

Durée de l'activité du métal catalyseur. — Théoriquement, à s'en tenir aux équations par lesquelles on interprète les réactions catalytiques, le catalyseur n'a aucune raison de changer d'état et de modifier les propriétés qu'il possédait au départ. Pratiquement il est loin d'en être ainsi. Tout d'abord, malgré le soin qu'on peut apporter à la purification des réactifs, il est impossible d'arriver à une purification telle qu'un passage indéfini ne finisse par apporter une somme d'impuretés suffisantes pour diminuer plus ou moins fortement l'activité du catalyseur. En second lieu, les réactions ne se passent point en totalité ainsi qu'on le représente; enfin, si petite que soit l'altération des composés à réduire ou réduits sous l'action de la température à laquelle se fait la réduction, il peut arriver qu'ils fournissent à la longue quelque trace de produit non volatil qui souillera le catalyseur.

Quelle que soit l'importance à attacher à chacune de ces raisons, on constate que l'activité du catalyseur présente toujours trois phases, une période initiale où l'action catalytique, d'abord faible, va en augmentant, une deuxième de régime normal, une troisième d'atténuation qui aboutit finalement à l'inertie totale.

La première période, généralement courte, correspond sans doute à une modification de la surface des particules métalliques où s'exerce l'action de contact. La deuxième période, de fonctionnement normal, dure généralement longtemps mais sa durée peut être très variable suivant les cas. MM. Sabatier et Senderens ont pu réaliser la transformation du benzène en cyclohexane (à 180°) pendant plus d'un mois avec le même tube de nickel. De même ils ont pu, avec ce même nickel, effectuer pendant plusieurs semaines la transformation du phénol en cyclohexanol (à 200°).

Mais lorsque, parmi les produits de la réaction, il se trouve une substance peu ou point volatile à la température du tube, celle-ci imprègne plus ou moins vite la surface du métal et interrompt son action catalytique. C'est ce qui a lieu dans l'hydrogénation de l'aniline en présence du nickel à 190° : la dicyclohexylamine et la cyclohexylaniline, qui se forment en outre de la cyclohexylamine, bouillant seulement au-dessus de 250°, ne sont que très imparfaitement entraînées et souillent le métal.

Le même inconvénient se produit d'une autre façon lorsqu'on fait arriver trop rapidement le liquide à hydrogéner dans le tube à réduction. La volatilisation étant insuffisamment rapide, le liquide coule en gouttes qui vont mouiller le métal, ce qu'il faut éviter en réglant convenablement le débit.

Remarquons, cependant, que M. Fokin, M. Ipatiew, ont obtenu d'excellents résultats en hydrogénant sous pression d'hydrogène à des températures où les produits n'étaient pas volatils et mouillaient le catalyseur d'une façon permanente.

En outre, il se forme toujours avec le métal un dépôt léger de substance charbonneuse ou goudronneuse qui forme autour du grain une enveloppe, rendant de plus en plus difficile le contact du métal et des corps en réaction. Quand on dissout dans l'acide chlorhydrique dilué le nickel inactif, on constate toujours, en même temps que

la mise en liberté de gaz, le dépôt d'une certaine quantité de matière charbonneuse.

Tous les métaux n'ont pas la même sensibilité pour les substances (*poisons*) susceptibles d'influencer défavorablement leurs propriétés catalytiques : le nickel, par exemple, est plus sensible que le cuivre.

D'autre part, l'usure du métal, produite en dehors de l'intervention manifeste des *poisons*, par le simple jeu de son action catalytique, est différente aussi d'un métal à l'autre; c'est ainsi que MM. Sabatier et Senderens ont trouvé pour le cobalt une durée d'activité généralement plus courte que pour le nickel.

Méthode d'hydrogénation catalytique sous hautes pressions (Ipatiew)

En dehors de tout catalyseur, la pression peut jouer un rôle manifeste dans les réactions effectuées par les gaz, en augmentant leur énergie chimique, résultat dû peut-être tout simplement à l'augmentation de la masse qui agit sous un même volume.

Pour ne pas parler que de l'hydrogène, il y a longtemps que l'on a constaté que ce gaz, employé sous pression, pouvait réduire les solutions de certains sels d'argent et de mercure, la réduction étant d'autant plus importante que la pression d'hydrogène était plus considérable. Békétoff (18), qui a fait des expériences de cet ordre, ajoute que, sans doute, à des pressions suffisamment fortes, d'autres métaux que l'argent et le mercure pourraient également être déplacés de leurs sels.

M. Ipatiew a récemment exécuté toute une série de recherches où la pression joue un rôle très important.

Ayant reconnu à la suite de ses premières expériences sur les alcools, chauffés en vases clos à haute température, que leur décomposition en aldéhydes et hydrogène était limitée et réversible dans certaines conditions, il pensa avec raison que l'on pourrait, en augmentant la pres-

sion d'hydrogène, faire varier, en faveur de l'alcool, le point d'équilibre de cette véritable dissociation; ce que l'expérience a démontré. M. Ipatiew a fait voir également que ce résultat ne pouvait être atteint qu'avec l'hydrogène, d'autres gaz (acide carbonique ou azote) à la même pression ne produisaient aucun changement dans la marche de la décomposition des alcools.

L'importance de ce fait est considérable parce qu'il permet d'entrevoir une grande amélioration dans l'hydrogénation catalytique des composés organiques par l'emploi de fortes pressions, faciles à réaliser industriellement.

L'appareil employé se compose essentiellement d'un tube en acier doux, d'une capacité de 250 à 270 m³, extrêmement résistant, pouvant être chauffé jusqu'à 600° sous des pressions dépassant 400 atmosphères.

L'une des extrémités du tube est fermée; sur l'autre extrémité s'applique un obturateur percé d'une ouverture au milieu. Cette ouverture est elle-même surmontée d'une tête fortement serrée au moyen de boulons et qui porte deux tubes de petit diamètre, dont l'un communique avec un manomètre et l'autre sert à l'introduction et au dégagement des gaz.

Lorsqu'il y avait lieu de supprimer le contact du fer, les parois intérieures du tube étaient recouvertes d'un revêtement de cuivre, métal qui, d'après M. Ipatiew, n'a aucune influence catalytique sur la décomposition des alcools, ni sur l'hydrogénation des aldéhydes. Cet appareil a servi à M. Ipatiew à effectuer ses études d'hydrogénation, de déshydrogénation et de déshydratation, catalytiques ou non.

M. Ipatiew a obtenu ainsi des résultats très nets dans l'hydrogénation des aldéhydes, en employant comme catalyseur uniquement le fer des parois de son appareil. Ce sont là, au point de vue du catalyseur, des conditions qui peuvent être largement améliorées. Les travaux de MM. Sabatier et Senderens ont montré que l'emploi du nickel réduit à basse température avec des précautions spéciales, décrites plus haut, favorise hautement l'hydrogénation cata-

lytique ; nul doute que, en combinant les avantages tirés de la méthode de MM. Sabatier et Senderens avec ceux de la méthode de M. Ipatiew, il ne soit possible d'arriver à des résultats très avantageux.

Déjà, l'emploi de l'oxyde de nickel a donné à M. Ipatiew d'excellents rendements en produits hydrogénés et, dans certains cas, il a pu réaliser des hydrogénations que la méthode de MM. Sabatier et Senderens ne permettait pas d'obtenir. En particulier avec le phénanthrène, l'hydrogénation à la pression ordinaire avec le nickel réduit a donné à M. Breteau un hexa- et un octohydrure et à MM. Schmidt et Mezger seulement un dihydrure (v. p. 51), tandis que M. Ipatiew a pu pousser l'hydrogénation à son maximum et obtenir successivement le tétra- l'octo- et, finalement, le perhydrure de phénanthrène (v. p. 87).

Des expériences toutes récentes de M. Fokin effectuées sur l'acide oléique, avec le catalyseur nickel, sont venues confirmer les expériences de M. Ipatiew sur le rôle utile des hautes pressions d'hydrogène.

Enfin, une autre confirmation du même fait peut être tirée des recherches de M. Bouveault, qui, inversement, par une diminution de pression a favorisé la décomposition des alcools en aldéhydes et hydrogène sous l'influence catalytique du cuivre.

Les essais d'hydrogénation sous hautes pressions tentés par M. Ipatiew sont jusqu'ici assez limités. Ils mériteraient d'être étendus méthodiquement à un plus grand nombre de catalyseurs et dans des conditions variées. Il se pourrait très bien, en effet, que des catalyseurs peu avantageux à la pression ordinaire, parce qu'ils joignent, à leur action hydrogénante, une action déshydrogénante très active, voient cette dernière diminuer considérablement sous de hautes pressions d'hydrogène et puissent fonctionner avantageusement comme catalyseurs d'hydrogénation.

Méthode d'hydrogénation catalytique par les métaux colloïdaux (Paal)

Les résultats remarquables obtenus par MM. Sabatier et Senderens dans leurs recherches sur les propriétés catalytiques hydrogénantes du nickel devaient nécessairement engager les chimistes à étudier plus complètement, au même point de vue, les métaux qui, comme le platine et le palladium, manifestent des propriétés catalytiques particulièrement nettes. Il était tout indiqué de voir s'ils ne se prêteraient pas sous une forme spéciale à des hydrogénations régulières.

Depuis quelques années, les travaux de M. Bredig avaient montré la possibilité d'obtenir les métaux nobles, et notamment le platine, à un état de division particulièrement avantageux pour atteindre ce but. Les solutions de platine colloïdal préparées par M. Bredig en faisant jaillir l'étincelle électrique entre les électrodes de platine plongées dans l'eau pure, s'étaient montrées des catalyseurs d'une activité remarquable. Un inconvénient cependant mettait un obstacle assez sérieux à leur emploi : leur instabilité, soit en présence des électrolytes, soit sous l'action de la chaleur. Or les travaux de Carey Lea et d'autres chimistes sur l'argent colloïdal, ont montré nettement que certaines substances organiques donnaient de la stabilité aux solutions des métaux colloïdaux.

S'appuyant sur ces différentes recherches, M. Paal a préparé avec toute la série des métaux nobles des solutions colloïdales stabilisées par la présence de substances tirées de l'albumine de l'œuf qu'il appelle acides lysalbinique et protalbinique ; puis il a cherché et réussi à réaliser des hydrogénations régulières de composés organiques à l'aide de telles solutions.

Le principe de la préparation des solutions des métaux colloïdaux de M. Paal est le suivant : Réduire par une substance appropriée, généralement l'hydrate d'hydrazine, un sel du métal choisi, préalablement dissous dans une

solution aqueuse et légèrement alcaline de protalbinat ou de lysalbinat de sodium ; puis éliminer les électrolytes par la dialyse de la solution obtenue.

Voici d'abord comment M. Paal prépare les acides protalbinique et lysalbinique :

Acide protalbinique (20). — On dissout 15 p. de soude dans 100 p. d'eau. On ajoute 100 p. d'albumine de l'œuf et on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution à peu près complète ; on filtre et on précipite par l'acide acétique : le précipité est l'acide protalbinique.

Pour le purifier, on le triture encore humide avec de l'eau et on jette la bouillie sur un dialyseur plongé dans l'eau. Après la dialyse, le produit est séché dans le vide sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi 35 à 50 p. 100 du poids de l'albumine employée.

A l'état humide, il se dissout presque complètement dans les alcools méthylique et éthylique à 50 ou 60 p. 100, dans l'acétone aqueuse, dans l'acide acétique ; il est totalement soluble dans les solutions aqueuses des alcalis et des carbonates alcalins. Il est précipité de ses solutions par l'acide acétique et les acides minéraux étendus ; un excès de ces derniers le redissout.

Acide lysalbinique (20). — La solution d'albumine dans la soude, préparée comme ci-dessus, est acidulée par l'acide sulfurique ; le précipité obtenu est séparé. La solution filtrée est alors neutralisée par la soude, évaporée au bain-marie à un faible volume, puis acidulée par l'acide sulfurique. On filtre et on dialyse.

Il reste sur le dialyseur le sulfate de l'acide lysalbinique que l'on décompose à chaud par l'eau de baryte en excès. Le liquide filtré est évaporé au bain-marie, puis précipité par addition de plusieurs fois son volume d'alcool. On obtient un précipité floconneux représentant 20 à 30 p. 100 de l'albumine employée. Après dessiccation, l'acide lysalbinique constitue une poudre blanche ; soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool.

Préparation des métaux colloïdaux. — Le platine colloïdal est préparé par MM. Paal et Amberger de la façon suivante (21) :

1 gr. de lysalbinat de sodium est dissous dans 30 fois son poids d'eau, et alcalinisé par un petit excès de soude nécessaire pour saturer l'acide chlorhydrique mis en liberté par la réduction du chlorure de platine.

On ajoute alors 2 gr. de chlorure de platine dissous dans un peu d'eau. La solution limpide est additionnée d'un léger excès d'hydrate d'hydrazine, ce qui produit une coloration foncée et un dégagement gazeux. La réduction semble très rapide, à en juger par le changement de coloration, mais, cependant, il faut un contact de 5 heures pour qu'elle soit complète. On soumet alors à la dialyse. Après enlèvement des électrolytes, le contenu du dialyseur est évaporé avec précaution au bain-marie et finalement desséché dans le vide.

Le produit obtenu consiste en lamelles noires, brillantes, friables, solubles dans l'eau en donnant une liqueur noire, opaque. L'addition d'acide acétique précipite des flocons noirs qui renferment du platine uni à l'acide albuminoïde et qui se redissolvent du reste sans résidu dans les lessives alcalines.

Cette préparation se fait remarquer par sa stabilité beaucoup plus grande que celle des colloïdes préparés par les autres méthodes. On peut redissoudre le platine colloïdal dans l'eau, le précipiter par un acide (HCl), le redissoudre par la soude, puis le reprécipiter ensuite, sans produire de coagulation, malgré l'accumulation des électrolytes (NaCl) dans la liqueur.

Toutefois lorsqu'on dessèche le platine colloïdal et qu'on le conserve, il perd peu à peu la propriété, lorsqu'il a été reprécipité, de se dissoudre intégralement dans les alcalis.

Le *palladium colloïdal* peut se préparer comme le platine colloïdal. On obtient des solutions plus stables avec le protalbinat qu'avec le lysalbinat de sodium.

Pour préparer l'*iridium colloïdal*, on emploie le lysal-

binaté de sodium et on réduit par l'amalgame de sodium ou par un courant d'hydrogène libre.

Les autres métaux colloïdaux ne nous intéressent pas au point de vue hydrogénation.

Toutes les solutions de métaux colloïdaux dont il vient d'être question, surtout ceux à base de platine et de palladium, décomposent énergiquement l'eau oxygénée.

Soit à l'état liquide, soit à l'état solide, ces métaux colloïdaux sont particulièrement stables. Même en solution concentrée, ils peuvent être chauffés longtemps jusqu'à 120° sans être altérés; aussi sont-ils particulièrement convenables pour les applications à l'hydrogénation catalytique.

Mode d'emploi des métaux colloïdaux pour l'hydrogénation catalytique.— Pour l'hydrogénation à l'aide des métaux colloïdaux, on dissout ceux-ci dans l'eau, puis on ajoute le composé à hydrogéner préalablement dissous soit dans l'alcool, soit dans l'alcool-éther suivant sa solubilité, en ayant soin que la proportion du dissolvant, par rapport à la solution aqueuse du colloïde, ne soit pas trop considérable, pour éviter la précipitation du métal colloïdal insoluble dans l'alcool fort et dans l'éther.

Si l'hydrogénation doit engendrer des produits acides, il faut avoir soin d'ajouter de temps en temps, ou dès le début de l'opération, une quantité de soude convenable pour maintenir en solution le métal qui, comme on l'a vu, est précipité en liqueur acide, en même temps que l'acide protalbinique.

Lorsque l'hydrogène est amené sous forme de courant gazeux, le composé à hydrogéner ne doit pas être trop volatil; on ne pourrait en effet empêcher une perte très notable par entraînement à cause du temps considérable pendant lequel il est nécessaire de continuer le courant.

On peut aussi mettre la solution à hydrogéner contenant le colloïde dissous, en contact, en vase clos, avec une atmosphère d'hydrogène en excès. Il est commode pour suivre la marche de l'absorption de l'hydrogène, de relier le vase, contenant la solution, à une burette à gaz graduée.

Les opérations effectuées par M. Paal et ses élèves ont été faites à la pression atmosphérique, il serait intéressant de répéter les mêmes expériences à de plus fortes pressions : peut-être l'hydrogénation serait-elle plus rapide ou même plus énergique. M. Fokin, dans ces conditions, a hydrogéné l'acide oléique avec le noir de palladium que M. Paal a reconnu peu actif à la pression ordinaire.

Circonstances qui influent sur l'activité hydrogénante des métaux colloïdaux. — Les remarques qui suivent s'appliquent surtout au palladium colloïdal qui a été l'instrument principal des expériences de M. Paal et ses élèves (22). Les conditions les plus favorables à l'action hydrogénante des métaux colloïdaux ne sont pas encore rigoureusement définies; des résultats contradictoires ont même été obtenus dans certains cas qui ne permettent aucune conclusion.

Comme on pouvait s'y attendre *a priori*, l'absorption est plus rapide au début, puis la vitesse diminue au fur et à mesure que l'hydrogénation se complète.

Chose curieuse et qui n'a reçu aucune explication, il peut arriver que l'absorption s'arrête tout à coup, même en présence d'un excès d'hydrogène, puis reprenne après un certain temps, sans que rien justifie l'arrêt pas plus que la reprise.

M. Paal et ses élèves ont remarqué entre les différentes préparations de palladium colloïdal des différences d'action très variables et qui n'étaient pas toujours en relation directe avec la teneur en palladium métallique.

D'autre part, certaines préparations datant de 3 ans se sont montrées plus actives, contrairement à ce qu'on aurait pu croire, que des préparations toutes récentes.

Ce qui paraît constant, c'est qu'une élévation modérée de la température augmente l'activité du catalyseur; en second lieu, le contact permanent avec l'atmosphère d'hydrogène détermine une absorption plus rapide de ce gaz que le passage à l'état de courant dans la solution catalysante. Du reste, l'agitation de la solution, en augmentant la

surface du liquide en contact avec l'hydrogène favorise aussi l'absorption.

Comme on le voit, il reste encore dans l'emploi des métaux colloïdaux, un certain nombre d'inconnues dont la détermination serait sans doute de la plus grande importance.

Les résultats qui seront exposés plus loin montreront en outre que ce mode d'hydrogénation, au point où en est son étude, n'est pas encore apte à rendre beaucoup de services dans la pratique des laboratoires.

Méthode d'hydrogénation catalytique par le noir de platine à froid (Fokin, Willstætter)

Au moment où M. Paal et ses élèves publiaient leurs premières recherches sur l'hydrogénation à l'aide des métaux colloïdaux, M. Willstætter, de son côté, poursuivait des études analogues en employant simplement le noir de platine préparé par le procédé de Løw.

Antérieurement à ces recherches, MM. Leprince et Siveke avaient fait breveter (D. R. P. 141029) un procédé pour l'hydrogénation des acides gras non saturés et des graisses avec l'aide des métaux divisés agissant catalytiquement ; et non seulement par le passage de la vapeur sur le catalyseur, d'après les conditions du procédé de MM. Sabatier et Senderens, mais aussi par passage d'hydrogène dans le mélange chauffé de poudre de nickel avec les substances à hydrogéner. Ils ont ainsi hydrogéné l'acide oléique, les huiles d'olive, de lin, etc.

Dans le brevet, le gaz à l'eau peut même remplacer l'hydrogène.

Un peu plus tard, M. Fokin, en dehors de ses expériences avec le cobalt, et le nickel, sous pression d'hydrogène, que nous avons déjà mentionnées a encore tenté des expériences à la pression ordinaire. Il mentionne, en particulier, la réduction de l'acide oléique en solution étherée par un courant d'hydrogène, en présence de noir de palladium ou de noir de platine. Il obtient, après une demi-heure,

24 p. 100 et, après 5 heures, 90 p. 100 d'acide stéarique.

M. Willstøtter a beaucoup développé l'étude de cet intéressant procédé et, par les nombreuses hydrogénations qu'il lui a permis de réaliser, a montré le parti avantageux qu'on en pouvait tirer. Cette méthode ne présente aucune différence fondamentale avec celle de MM. Sabatier et Senderens : ce qui se fait à chaud avec le nickel se fait ici à froid avec le platine. Mais le grand intérêt de ce procédé c'est qu'il s'applique justement aux produits décomposables à chaud, à la température qu'il serait nécessaire d'atteindre pour produire leur hydrogénation sur le nickel.

Le noir de platine employé par M. Willstøtter est préparé par la méthode de Løw. On opère comme suit :

50 gr. de chlorure de platine sont dissous dans 50 à 60^{cm}³ d'eau; on y ajoute 70^{cm}³ d'une solution de formaldéhyde à 40-45 p. 100, puis, peu à peu et en refroidissant, 50 gr. de soude caustique dissoute dans son poids d'eau. Le métal réduit se sépare pour la plus grande partie. Après 12 heures, on passe sur un filtre à essorer. La liqueur qui passe d'abord est jaune et contient encore de petites quantités de métal qui peuvent s'en séparer par ébullition. On lave sur le filtre; lorsque la plus grande partie des sels (chlorure et formiate de sodium) est enlevée, la liqueur qui filtre se colore en noir foncé par suite de la redissolution du précipité métallique. On arrête alors les lavages, jusqu'à ce que le processus d'oxydation qui se déclare bientôt dans la masse du précipité restée sur le filtre soit terminé; alors la filtration se fait limpide et on peut achever les lavages. La couche métallique essorée, encore humide, ne tarde pas, en effet, à absorber rapidement de l'oxygène; elle s'échauffe même jusqu'à 35 à 40°, en même temps que de divers points se produit un dégagement gazeux avec un bruit de grésillement. La couche métallique peu épaisse est alors transformée en une masse poreuse que l'on lave aisément de manière à enlever les dernières traces de chlorure de sodium et que l'on dessèche sur l'acide sulfurique.

M. Willstötter ne donne aucun renseignement sur les proportions respectives de catalyseur, de dissolvant, de matière à hydrogéner qu'il a employées dans ses expériences, ni sur les précautions spéciales, s'il y en a, à observer pour arriver aux excellents résultats qu'il annonce.

Hypothèses sur le processus de l'hydrogénation catalytique des métaux

L'hypothèse la plus généralement adoptée pour expliquer l'hydrogénation catalytique par les métaux est celle qui fait intervenir un hydrure métallique intermédiaire, qui, par sa formation et sa décomposition successives, rend l'hydrogène apte à se lier avec les molécules organiques incomplètes, sans doute par le fait de sa transformation d'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique naissant.

C'est l'hypothèse émise par MM. Sabatier et Senderens à la suite de leurs recherches dont nous venons d'indiquer la méthode.

S'il est assez naturel d'accorder aux hydrures métalliques un rôle prépondérant dans ces hydrogénations, il est certain pourtant que d'autres phénomènes interviennent, et qu'on ne saurait admettre que tout se résume en un simple échange de l'hydrogène entre l'hydrure et le composé à hydrogéner, avec régénération du métal, toujours identique à lui-même.

Remarquons tout d'abord que divers métaux, le nickel par exemple manifeste pour certains carbures une affinité plus grande que pour l'hydrogène. Le fait est évident pour l'acétylène en particulier, qui, en l'absence d'hydrogène, réagit à 180° en présence de nickel, et violemment dès la température ordinaire lorsque la réaction est amorcée par la présence d'un peu d'hydrogène, celui, par exemple, qui est retenu par le métal réduit et refroidi dans un courant de ce gaz.

Une action aussi nette ne saurait être passée sous silence, et il n'est pas douteux qu'elle influence d'une façon quel-

conque le processus d'hydrogénation. Pour d'autres carbures qui ne donnent pas avec le nickel une réaction comparable à celle de l'acétylène, il n'est cependant pas certain que le nickel n'ait pas pour eux une affinité au moins égale à celle que ce métal possède pour l'hydrogène; nous ne sachons pas que des recherches spéciales aient été faites pour éclaircir ce point. Et il se pourrait fort bien que, dans plusieurs cas, il y ait lieu de tenir compte de l'affinité du métal pour le composé organique à hydrogéner.

D'un autre côté, le charbon qui se trouve toujours, en proportion plus ou moins forte, mélangé avec le métal catalyseur, et dans lequel celui-ci se trouve disséminé à l'état de mélange intime, est encore un témoin de l'existence à un moment donné d'une combinaison carburée du métal, combinaison qui ne trouverait aucune explication dans la simple hypothèse de l'hydrure métallique intervenant seul comme composé intermédiaire de l'hydrogénation.

Enfin il est encore une troisième considération qu'il nous paraît utile de signaler : c'est la diminution d'activité du métal et son usure fatale même en dehors de l'intervention des *poisons* reconnus : chlore, soufre, etc. Cette perte totale d'activité ne peut guère s'expliquer par une simple modification d'ordre physique. En effet, le seul changement physique que paraisse subir le métal, c'est une plus grande division, laquelle ne peut agir que favorablement en augmentant la surface en contact avec les substances en réaction. Il faut alors supposer qu'il se fait, en outre, une condensation, une polymérisation plus ou moins rapide du métal; en d'autres termes, le nickel combiné dans l'hydrure ne doit pas être régénéré intégralement dans son état primitif, mais à des degrés de condensation divers, possédant chacun une affinité plus ou moins grande pour l'hydrogène. De sorte que, même en ne tenant compte que de la formation d'hydrures, les phénomènes doivent être plus complexes qu'on ne le suppose généralement. Il est vraisemblable qu'il y a toute une série d'hydrures en état de dissociation perpétuel, dont la

décomposition libre du métal de plus en plus polymérisé, et par conséquent de moins en moins actif.

Ainsi s'expliquent par la superposition de ces deux actions : division et polymérisation du métal, les diverses phases d'activité qu'il traverse. Au début, c'est la division qui l'emporte, l'activité augmente ; puis, le maximum est vite atteint par suite du jeu incessant de la formation et de la décomposition des hydrures, alors la polymérisation fait sentir son effet en éliminant peu à peu le métal inactif du champ de la réaction : l'activité diminue progressivement jusqu'à extinction. Il est à remarquer qu'il n'y a pas seulement diminution dans la rapidité de l'hydrogénation, mais diminution également dans la variété des hydrogénations possibles, et ceci s'explique le mieux par l'hypothèse émise plus haut que le métal s'est transformé peu à peu en molécules plus complexes possédant sans doute une moindre affinité pour l'hydrogène ou ce qui revient au même, donnant des hydrures d'activité plus faible. Il serait intéressant, pour vérifier cette supposition, de voir dans quelle proportion le nickel, devenu inactif à la suite d'un long emploi comme catalyseur d'hydrogénation, peut encore absorber de l'hydrogène.

Notons, avant de terminer, l'opinion de M. Ipatiew, qui sans s'attacher plus spécialement à un processus déterminé, considère le catalyseur comme un *transformateur d'énergie*. Le catalyseur recevrait de l'énergie calorifique et la transformerait en énergie chimique.

Cette définition générale, qui ne s'applique pas seulement aux catalyseurs d'hydrogénation, a l'avantage de laisser le champ libre à toutes les explications, aussi bien d'ordre physique que chimique.

On peut comprendre en effet que le catalyseur agisse par un changement d'état physique comparable à celui qu'éprouve l'eau des machines à vapeur qui transforme en travail l'énergie calorifique qu'elle reçoit, aussi bien que comme agent chimique, à l'aide des réactions intermédiaires dont la formation des hydrures dont nous venons de parler est un exemple.

Dans tous les cas, cette interprétation du rôle du catalyseur envisagé comme provoquant une meilleure utilisation de l'énergie reçue, explique bien le phénomène général constaté dans la plupart des catalyses, à savoir *l'abaissement de la température de la réaction*.

CHAPITRE II

Hydrogénation catalytique par le palladium

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le signaler, le palladium est, de tous les métaux, celui qui a le plus grand pouvoir absorbant pour l'hydrogène. D'après Graham, il peut absorber près de 1.000 fois son volume de ce gaz; MM. Paal et Amberger ont trouvé pour leur palladium colloïdal un chiffre beaucoup plus élevé, près de 1.500 fois son volume.

Malgré cela, le palladium n'est pas le plus actif catalyseur d'hydrogénation que l'on connaisse. Peut-être n'a-t-il pas été étudié à ce point de vue aussi complètement que le nickel, le cobalt, le cuivre, le platine, etc.

MM. Sabatier et Senderens ne paraissent pas l'avoir employé fréquemment au cours de leurs recherches; d'un autre côté dans sa méthode d'hydrogénation à froid M. Willstøtter s'est servi exclusivement du platine. Le palladium n'a guère été employé d'une façon suivie que par M. Paal et ses élèves; et il faut reconnaître que de tous les métaux colloïdaux préparés par ce savant, c'est le palladium colloïdal qui lui a donné les meilleures hydrogénations.

Les recherches dont les résultats sont résumés ci-dessous sont pour la plupart l'œuvre de M. Paal et ses élèves.

Nous rappellerons cependant que déjà, en 1871, Kolbe (23)

avait annoncé qu'il avait entrepris un travail sur les hydrogénations produites en présence du palladium, et que son élève Saytzeff avait obtenu de l'aniline en faisant passer un mélange d'hydrogène et de vapeur de nitrobenzène sur du palladium; le chlorure de benzoyle avait pu être réduit par le même moyen en un mélange d'alcool et d'aldéhyde benzylique. Mais cette courte note n'a pas été suivie, à notre connaissance, du travail plus considérable annoncé.

Jahn (24), de son côté en 1889, dit avoir obtenu des traces d'aldéhyde formique par l'action de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence du palladium.

Hydrogénations avec le palladium colloïdal

Dans les exemples d'hydrogénation développés ci-dessous, le palladium colloïdal a été préparé par réduction du chlorure de palladium par l'hydrogène en présence de protalbinat de sodium.

Acide cinnamique (22). — La double liaison de l'acide cinnamique est très facilement dédoublée et saturée d'hydrogène sous l'influence du palladium colloïdal.

Voici une expérience :

0 gr.,10 d'acide cinnamique sont dissous dans 10^{cm}3,8 d'eau, exactement neutralisés avec du carbonate de sodium et additionnés de 0 gr.,079 de palladium colloïdal à 65 p. 100. La solution est mise en contact avec un volume d'hydrogène pur égal à 32^{cm}3,3. L'hydrogène s'absorbe peu à peu, assez rapidement pendant les premières heures, puis beaucoup plus lentement. Après 17 heures, le volume gazeux étant constant, on constate que 18 ^{cm}3,86 d'hydrogène ont été absorbés.

La théorie pour l'hydrogénation de 0,1 d'acide cinnamique demande 15^{cm}3 d'hydrogène, auxquels il faut ajouter 6 à 8^{cm}3 absorbés par le palladium, soit au total 21 à 23^{cm}3 d'hydrogène. L'absorption n'a donc pas été suffisante et la réduction n'est pas complète.

Après traitement convenable on retire 0 gr., 0824 d'acide hydrocinnamique (p. f. 47-48°).

D'autres expériences avec l'acide cinnamique ont donné des résultats analogues, parfois avec des rendements encore plus élevés.

Ether éthylcinnamique, $C^6H^5-CH=CH-CO^2C^2H^5$ (22). — L'éther éthylcinnamique s'hydrogène avec la même facilité et dans les mêmes conditions que l'acide libre. Le produit de la réduction est l'éther éthylhydrocinnamique avec un rendement de 57,30 p. 100.

Acide fumarique, $CO^2H-CH=CH-CO^2H$ (22). — L'hydrogénation de l'acide fumarique ne se produit pas par le passage d'un courant d'hydrogène dans la solution de l'acide et du palladium colloïdal. Elle a lieu au contraire quand on laisse en contact permanent avec la solution un volume d'hydrogène suffisant.

Dans une expérience avec 0 gr., 10 d'acide fumarique saturés par le carbonate de sodium, étant dissous dans 10^{cm3} d'eau et additionnés de 0 gr., 078 de palladium colloïdal à 65 p. 100, l'absorption d'hydrogène fut de 25^{cm3}, 13 (théorie 19^{cm3}). On réussit à isoler 0 gr., 0304 d'acide succinique fondant à 181-182°.

Dans une autre expérience, 0 gr., 30 d'acide fumarique donnèrent 0 gr., 20 d'acide succinique.

Acide maléique, $CO^2H-CH=CH-CO^2H$ (22). — L'hydrogénation de l'acide maléique se fait exactement dans les mêmes conditions que celle de l'acide fumarique, mais elle est beaucoup plus lente.

Dans une expérience faite avec 0 gr., 10 d'acide fumarique, l'hydrogénation était complète au bout de 1 h., 20, avec la même quantité d'acide maléique, il a fallu 7 h., 20. Du reste toutes les expériences décrites par M. Gerum ne donnent pas les mêmes résultats; il y a évidemment des influences retardatrices ou accélératrices qui échappent à l'expérimentateur.

Acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$ (22). — On dissout dans 10^{cm3}

0 gr., 50 d'acide oléique à l'état d'oléate de potassium; on ajoute 0 gr., 081 de palladium colloïdal à 61,16 p. 100, en présence d'un excès d'hydrogène. L'absorption d'hydrogène est de 37^{cm^3} ,2 (théorie 39^{cm^3} ,4).

L'acide isolé fondait du premier coup à $65-67^\circ$ et après cristallisation à 69° , 2; c'est de l'acide stéarique pur. En opérant de même, on réalise l'hydrogénation de l'huile de ricin, de l'huile d'olive, de l'huile de foie de morue. On obtient des produits solides à la température ordinaire, et dont l'indice d'iodé est nul ou considérablement diminué, ce qui prouve la saturation des liaisons éthyléniques. Comme ces huiles sont très peu solubles dans l'alcool, on trouve avantage à les hydrogéner à l'état d'émulsion.

Benzaldéhyde, $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHO}$ (22). — Les essais pour réduire la benzaldéhyde par catalyse au moyen du palladium colloïdal ont montré que l'on obtient en effet de l'alcool benzylique. Mais la réaction ne va pas jusqu'au bout, tout l'aldéhyde n'est pas hydrogéné. De plus, la réduction va aussi dans un autre sens, car on observe la formation d'un composé solide fondant à 91° , qui n'a pas, du reste, été caractérisé.

Dans une expérience, on avait employé 0 gr., 50 de benzaldéhyde dissous dans 5^{cm^3} d'alcool à 90° , et 0 gr., 05 de palladium sous forme de 0 gr., 133 de colloïde dissous dans 5^{cm^3} d'eau. La quantité d'hydrogène absorbé fut seulement de 56^{cm^3} ,81 (théorie 104^{cm^3}).

Acétonylacétone, $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^3$ (22). — L'hydrogénation de l'acétonylacétone sous l'influence du palladium colloïdal est très imparfaite; on observe l'absorption d'un tiers seulement de l'hydrogène théorique. Aucun composé défini n'a été caractérisé dans les produits d'hydrogénation: il convient de dire que l'expérience a porté sur 0 gr., 50 seulement.

Glucose, $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^4-\text{CHO}$ (22). — Résultats pas très nets non plus dans les essais de réduction du glucose.

0 gr., 20 de glucose, dissous dans 12^{cm^3} ,5 d'eau, addition-

nés de 0 gr., 077 de palladium colloïdal (à 65 p. 100) ont absorbé en 20 heures 18^{cm^3} , 96 d'hydrogène (théorie 22^{cm^3} , 8). La liqueur débarrassée du colloïde par acidulation sulfurique, puis neutralisée par la baryte, réduisait à peine la liqueur de Fehling; mais la sorbite ne put être obtenue cristallisée.

Galactose, $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})^4-\text{CHO}$ (22). — Dans les expériences effectuées avec le galactose, l'absorption d'hydrogène fut encore moins importante qu'avec le glucose.

La dulcité ne fut pas caractérisée dans les produits de réduction; mais on constata que le pouvoir rotatoire était tombé de $1^\circ, 61$ à $1^\circ, 30$, d'où l'on conclut que 10 p. 100 du galactose avait été réduit.

Nitrobenzène, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (25). — C'est sur ce composé que portèrent les premiers essais de Paal et ses élèves sur la réduction en présence des métaux colloïdaux. MM. Paal et Amberger ont en effet remarqué qu'une solution alcoolique de nitrobenzène, additionnée de palladium colloïdal et traversée par un courant d'hydrogène fournit déjà, après 15 minutes, une quantité appréciable d'aniline.

Leurs résultats furent confirmés par M. Gerum (22). En dissolvant 2 gr. de nitrobenzène dans 10^{cm^3} d'alcool additionné de quantités variables de palladium colloïdal (contenant de 0 gr., 05 jusqu'à 0 gr., 10 de ce métal), M. Gerum obtint dans diverses expériences des quantités d'aniline variant de 0 gr., 30 à 1 gr., 10.

Ces diverses expériences de MM. Paal, Amberger et Gerum avaient été faites à des températures comprises entre 60 et 85° . M. Gerum réussit à produire la même hydrogénation à la température ordinaire en remplaçant le courant d'hydrogène par un contact permanent du liquide à hydrogéner avec un excès d'hydrogène.

Benzonitrile, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (22). — Le benzonitrile subit facilement l'hydrogénation catalytique par le palladium colloïdal. Parmi les produits formés, on trouve surtout de

ladibenzylamine, un peu de monobenzylamine et des traces d'aldéhyde benzoïque.

Voici une expérience : 1 gr. de benzonitrile dissous dans 10^{cm3} d'alcool, est additionné de 0 gr. 10 de palladium (0 gr., 226 de colloïde à 44,27 p.100) dissous dans 10^{cm3} d'eau. On met en contact avec un excès d'hydrogène et on agite de temps en temps; l'agitation favorise beaucoup l'absorption. Après 2 jours, 442^{cm3} 2, d'hydrogène avaient été absorbés (théorie 434^{cm3}).

Nitrile succinique, CN—CH²—CH²—CN (22). — L'absorption d'hydrogène se fait bien; après 4 jours elle était terminée et avait dépassé notablement le chiffre prévu par la théorie. Aucun produit défini n'a pu être isolé dans les produits de réduction.

Nitrile mandélique, C⁶H⁵—CHOH—CN (22). — L'hydrogénation de ce corps a conduit à des produits assez inattendus : la dibenzylamine, (C⁶H⁵CH²)₂NH, un peu de benzylamine et probablement un peu d'alcool benzylique. La solution sentait l'ammoniaque.

Sans doute le processus d'hydrogénation a été le suivant :



Benzaldoxime, C⁶H⁵—CH=NOH (22). — La dibenzylamine est le principal produit de réduction de la benzaldoxime par l'hydrogène en présence du palladium colloïdal. Il se forme également de petites quantités de benzylamine.

Hydrogénation avec le noir de palladium

En dehors des recherches effectuées avec le palladium colloïdal, M. Paal et ses élèves employèrent aussi dans le même but le noir de palladium.

Sous cette forme le palladium s'est toujours montré moins actif; cependant, un certain nombre de composés

organiques non saturés ont fixé de l'hydrogène sous son action catalysante.

Oxyde azotique, NO (22). — En faisant passer un courant d'hydrogène et d'oxyde azotique sur le noir de palladium, à froid, il n'y a pas d'action; mais à 125° on observe la formation de vapeur d'eau et d'ammoniaque.

Acide cinnamique, $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH=CH—CO}^2\text{H}$ (22). — L'acide cinnamique peut être réduit en acide hydrocinnamique en présence du noir de palladium.

Mais la réduction est très lente; alors que, dans une expérience comparable, 2 heures et demie avaient suffi pour produire l'hydrogénation complète par le palladium colloïdal il a fallu 20 heures avec le noir de palladium.

Benzonitrile, $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CN}$ (22). — Le benzonitrile est réduit par le noir de palladium, en présence d'hydrogène, et les produits de réduction ne diffèrent pas de ceux obtenus avec le palladium colloïdal. La réaction est toutefois plus lente.

Nitrobenzène, $\text{C}^6\text{H}^5\text{—NO}^2$. — MM. Paal et Amberger (26) ont montré que le noir de palladium, mis en suspension dans une solution alcoolique de nitrobenzène, n'est pas susceptible de produire la réduction du dérivé nitré, en présence d'un courant d'hydrogène. M. Gerum (22) a montré que l'on obtient l'hydrogénation cherchée en mettant en contact permanent la solution à hydrogéner avec un volume d'hydrogène pris en excès.

Acide oléique. — D'après Fokin (27) le noir de palladium peut provoquer, même à la température ordinaire, la saturation de l'acide oléique, par l'hydrogène passant à l'état de courant dans la solution étherée de l'acide contenant le palladium en suspension.

Dans d'autres expériences (28) effectuées sous pression d'hydrogène et à chaud (vers 150°), l'acide oléique, en présence de 5 p. 100 de palladium, a pu être réduit en grande partie en acide stéarique: le mélange d'acides organiques fondait en effet à 61° .

Nous signalerons ici que parmi les autres métaux dont M. Paal et ses élèves ont préparé des solutions colloïdales, l'iridium seul a montré une certaine activité hydrogénante et du reste assez variable, vis-à-vis du nitrobenzène.

L'argent et l'osmium colloïdaux ont montré un pouvoir hydrogénant extrêmement faible.

L'or et le cuivre colloïdaux sont incapables d'activer l'hydrogène (22).

CHAPITRE III

Hydrogénation catalytique par le platine

Comme nous l'avons vu plus haut (p. 1) les propriétés catalytiques du platine, notamment comme agent provoquant les oxydations, ont été reconnues depuis longtemps. Le platine pris sous forme de mousse ou de noir, pur ou mélangé à des substances inertes (pierre ponce, amiante, etc.) destinées à augmenter sa surface et sa pénétration par les substances à transformer, est celui qui a été utilisé le plus fréquemment.

Jusqu'aux recherches de MM. Sabatier et Senderens, les hydrogénations réalisées par l'intermédiaire du platine divisé sont peu nombreuses, et appliquées à un petit nombre de composés. Citons les recherches de Kuhlmann (p. 37), de Debus (p. 38), de Wilde (p. 39).

Depuis, des résultats très intéressants ont été obtenus par des méthodes différentes, en employant les substances en dissolutions et faisant agir le platine soit à l'état colloïdal (Paal et Amberger), soit à l'état de noir préparé par la méthode de Lœw (Willstøtter). Nous résumerons les résultats obtenus en les réunissant suivant la méthode utilisée.

1° Voie sèche (platine divisé agissant
sur un mélange gazeux)

Les premières expériences importantes exécutées par cette méthode sont dues à Kuhlmann (7) qui a montré que les différents oxydes de l'azote dirigés à l'état de mélange avec l'hydrogène sur de la mousse de platine chauffée sont réduits avec *formation d'ammoniaque*.

Protoxyde d'azote (oxyde azoteux), N^2O . — La mousse de platine n'a aucune action, à froid, sur le mélange d'oxyde azoteux et d'hydrogène. Si l'on chauffe, le platine est porté rapidement à l'incandescence et, en présence d'un excès d'hydrogène, tout l'azote est réduit à l'état d'ammoniac.

Bioxyde d'azote ou oxyde azotique, NO . — Le bioxyde d'azote se conduit exactement comme le protoxyde, avec cette différence que la réaction peut être très violente et donner lieu, si l'afflux des gaz est trop grand, à une explosion dangereuse.

Peroxyde d'azote, NO^2 . — L'action est également très vive avec ce composé ; elle commence à froid, et le danger des explosions n'est pas moins grand. Les produits de la réaction sont toujours de l'eau et de l'ammoniac.

Acide azotique, NO^3H . — L'acide azotique est également réduit en ammoniac dans les mêmes conditions.

Les mêmes expériences furent répétées avec le noir de platine ; avec cette forme du catalyseur, les réactions furent plutôt moins aisées et n'eurent lieu qu'avec l'aide de la chaleur.

L'hydrogène peut être remplacé dans ces expériences de réduction par un composé carboné, tel que l'alcool ou l'éthylène.

La vapeur d'alcool en excès passant avec l'oxyde azotique sur le noir de platine, au rouge, donne de l'eau, de l'acide cyanhydrique, du carbonate d'ammoniaque et du charbon. L'éthylène et le même oxyde azotique donnent du

cyanhydrate d'ammoniaque, de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote.

Cyanogène, CN. — Kuhlmann (7) fit aussi l'observation que le cyanogène et l'hydrogène, passant sur de la mousse de platine chauffée, donnent du cyanhydrate d'ammoniaque.

Acide cyanhydrique. — Debus (29) a étudié l'action catalytique du noir de platine sur le mélange d'hydrogène et d'acide cyanhydrique.

Le mélange des gaz desséchés arrivant sur le platine, une réaction commence aussitôt et s'accuse par la formation de nuages blancs, épais; en même temps le platine s'échauffe fortement. La température de 116°, s'étant montrée, dans des essais préalables, la plus favorable à la réaction, fut maintenue pendant toute l'expérience. Les produits de la réaction étaient reçus à l'extrémité du tube contenant le noir de platine dans de l'acide chlorhydrique dilué.

Dans ce liquide acide il fut aisé de constater, à côté d'acide cyanhydrique n'ayant pas réagi, du chlorhydrate de méthylamine.

En outre, le noir de platine qui avait servi à cette expérience, étant épuisé par l'eau et la solution évaporée au bain-marie, on obtint du cyanure double de platine et de méthylamine.

La réaction entre le platine, l'hydrogène et l'acide cyanhydrique s'explique de la façon suivante : l'hydrogène et l'acide cyanhydrique s'unissent pour former la méthylamine :



La méthylamine forme aussitôt du cyanhydrate de méthylamine dont une portion est entraînée par le courant gazeux tandis qu'une autre partie agit sur le platine et forme un cyanure double.

La formation de ce cyanure est très regrettable, car le sel englobe les particules de platine et arrête la catalyse.
« Si la formation de ce composé pouvait être empêchée,

écrit Debus, il n'y a aucun doute que cette méthode ne fût la meilleure pour la préparation de la méthylamine. »

Nitrite d'éthyle, $C^2H^5O^2N$. — A la suite de l'hydrogénation de l'acide cyanhydrique, Debus eut l'idée de tenter de la même façon l'hydrogénation du nitrite d'éthyle dans l'espoir d'obtenir l'éthylamine. Le savant anglais eût eu plus de chances de succès en s'adressant à l'isomère du nitrite d'éthyle, le nitro-éthane, $C^2H^5NO^2$, où le groupe NO^2 est uni par l'azote au radical — C^2H^5 .

Avec le nitrite d'éthyle il n'obtint que les produits d'hydrogénation de l'alcool et de l'acide combiné, c'est-à-dire l'alcool non altéré, l'ammoniac et l'eau résultant de l'hydrogénation de l'acide.

Ethylène, $CH^2=CH^2$, *et propylène*, $CH^3-CH=CH^2$. — D'après von Wilde (30), le mélange d'hydrogène et d'éthylène se combine à froid en présence de noir de platine en produisant une élévation notable de la température. L'hydrogène étant en excès, tout l'éthylène est converti en éthane.

MM. Sabatier et Senderens (31) ont observé le même fait. Ils ont montré de plus qu'on pouvait rendre l'action continue en opérant à 100-120°, mais la combinaison n'est pas extrêmement rapide.

Le *propylène* se comporte sensiblement comme l'éthylène.

Acétylène, $CH=CH$. — Von Wilde (30) a constaté que l'acétylène, comme l'éthylène, était susceptible de s'hydrogéner, à froid, sous l'influence catalytique du noir de platine. Le produit de l'hydrogénation, d'après von Wilde, est toujours de l'éthane; et, s'il y a défaut d'hydrogène, il reste de l'acétylène, mais il ne se forme pas d'éthylène.

En répétant ces expériences, MM. Sabatier et Senderens sont arrivés au même résultat d'ensemble, sauf qu'ils ont constaté, dans le cas où la proportion d'hydrogène est trop réduite, la production d'un peu d'éthylène. Si l'acétylène est en excès dans le mélange $H + C^2H^2$, alors la production d'éthylène est la plus forte, mais

malgré tout il y a formation d'une certaine quantité d'éthane.

Si l'hydrogénation est effectuée à 180°, la formation d'éthane se fait encore très régulièrement, mais en outre il se produit des hydrocarbures supérieurs, en partie condensables à l'état liquide.

Benzène, C^6H^6 (12). — Le noir de platine est peu apte à produire l'hydrogénation régulière du benzène; il n'agit efficacement que pendant un temps très court.

Aldéhydes (12). — Le résultat n'est guère meilleur avec les aldéhydes; l'action déshydrogénante du platine, qui commence déjà vers 200°, limite la réaction hydrogénante.

Cétones (12). — L'action du platine est peu efficace.

Nitrométhane, CH^3NO^2 (12). — A 300°, le noir de platine ne réagit encore que lentement sur le mélange d'hydrogène et de nitrométhane; il se forme de petites quantités de méthylamine.

Nitrobenzène, $C^6H^5NO^2$ (12). — La transformation du nitrobenzène en aniline se produit, entre 230 et 310°, sous l'influence catalytique du platine divisé. La rapidité de la réaction est inférieure à celle que produit le nickel; et si l'hydrogène n'est pas en très grand excès, il y a formation d'hydrazobenzène, $C^6H^5-AzH-AzH-C^6H^5$.

Oxydes du carbone (12). — L'oxyde de carbone ni le gaz carbonique ne sont réduits par l'hydrogène en présence de platine. Jusqu'à 450°, il n'y a aucune action.

2° Voie humide (l'hydrogène agit sur les composés à l'état dissous)

Comme le montrent les résultats qui viennent d'être exposés, le platine se prête peu à l'hydrogénation des composés carbonés en employant le dispositif de MM. Sabatier et Senderens.

La méthode par voie humide est au contraire applicable dans de nombreux cas, et ce qui lui donne un intérêt spé-

cial, c'est qu'on peut l'employer pour l'hydrogénation de composés auxquels la méthode au nickel de MM. Sabatier et Senderens n'est pas applicable.

Les recherches dans cette direction ont été effectuées soit à l'aide du platine colloïdal (hydrosol) de MM. Paal et Amberger, soit avec le noir de platine préparé suivant le procédé de Lœw.

Hydrogénation par le platine colloïdal

Les résultats exposés ci-dessous ont été obtenus par M. Paal et ses élèves.

Le platine colloïdal est beaucoup plus lent dans son action catalysante vis-à-vis de l'hydrogène que le palladium colloïdal; mais à chaud les rapidités d'action sont très voisines.

Le platine colloïdal est capable d'absorber 964 vol. d'hydrogène (22).

Les préparations de platine colloïdal furent obtenues avec le protalbinat de sodium et avaient des teneurs en platine variant de 34,3 à 57,8 p. 100.

Les expériences de réduction, effectuées avec ces préparations, portèrent sur le nitrobenzène, l'acide cinnamique et l'oxyde azotique. Elles donnèrent le même résultat qualitatif qu'avec le palladium colloïdal et, au point de vue de la rapidité, la différence signalée plus haut.

Mais si l'on compare entre elles les expériences effectuées sur le nitrobenzène avec des préparations de teneur en platine différentes ou de même teneur, en faisant varier la durée de l'action hydrogénante, ou la température, ou les proportions relatives de substance active, on arrive à des remarques identiques à celles qui ont déjà été formulées pour les préparations de palladium colloïdal (v. p. 23).

Voici une expérience d'hydrogénation de l'acide cinnamique: 0 gr., 10 d'acide cinnamique, entièrement neutralisés par le carbonate de sodium, ont été dissous dans 10^{cm3} d'eau, avec 0,0902 de platine colloïdal à 55,41 p. 100. Le tout a été mis en contact avec 46^{cm3} d'hydrogène. Après

40 heures l'absorption était achevée et représentait 21^{cm}3, 4 d'hydrogène. La théorie demande 15^{cm}3 pour l'hydrogénation de 0 gr., 10 d'acide cinnamique.

L'acide isolé était de l'acide hydrocinnamique pur fondant à 47°, 5.

Hydrogénation par le noir de platine

Beaucoup plus importantes sont les hydrogénations effectuées par M. Willstøtter et ses élèves à l'aide du noir de platine préparé suivant la méthode de Løw.

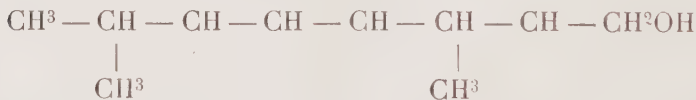
Nous avons déjà indiqué sommairement la méthode très simple utilisée.

Avec les carbures non saturés, la méthode n'est facilement applicable qu'à ceux qui sont difficilement volatils.

Phytène, C²⁰H⁴⁰ (32). — L'hydrogène passant dans une solution éthéro-alcoolique de phytène en présence de noir de platine le réduit en carbure saturé, le phytane, C²⁰H⁴² (D₄[°] = 0,803, p. d'ébull. 160°, 5 sous 9 mm., 5).

De nombreux alcools non saturés à poids moléculaire élevé ont pu être hydrogénés, et, dans plusieurs cas, le carbure saturé correspondant a été trouvé dans les produits de la réaction, accompagnant l'alcool saturé cherché.

Géraniol, C¹⁰H¹⁸O (32). — La réduction est assez lente et demande plusieurs jours pour être complétée. Elle aboutit à la formation d'un alcool saturé, le tétrahydrogéraniol (2.6 diméthyl-octanol. 8)



formé dans la proportion de 40 p. 100, et au carbure saturé correspondant, C¹⁰H²² (60 p. 100), le 2.6 diméthyl-octane. Ce dernier est un liquide incolore, mobile, d'odeur faible, agréable, bouillant à 156°, 5-158° sous 724 mm.

Alcool oléique, C¹⁸H³⁴O (32). — L'alcool oléique se réduit avec la plus grande facilité; on obtient, avec des

rendements quantitatifs, l'alcool octadécylique, $C^{18}H^{36}O$ (p. de fus. 58°)

Alcool érucique, $C^{22}H^{44}O$ (32). — Se comporte comme le précédent; on obtient l'alcool docosylique $C^{22}H^{46}O$ (p. de fus. 71° - $71^{\circ},5$)

Phytol, $C^{20}H^{40}O$ (32). — La réduction se fait lentement, mais donne de bons rendements. Le déhydrophytol, $C^{20}H^{42}O$, obtenu est une huile incolore bouillant à $201^{\circ},5$ - 202° sous 9 mm., 5; $D_4^{\circ} = 0,849$. Comme produit secondaire, il se forme un peu de phytane.

Cholestérine, $C^{27}H^{46}O$ (32). — La cholestérine est hydrogénée quantitativement si l'on fait passer un courant d'hydrogène dans sa solution étherée tenant en suspension du noir de platine (un tiers du poids de la cholestérine). On obtient ainsi le β -cholestanol (p. f. $141^{\circ},5$ - 142°) renfermant 2 atomes d'hydrogène de plus que la cholestérine et qui se comporte comme un corps saturé.

La réduction est complète, et l'éther évaporé abandonne le produit pur, avec seulement une trace du carbure correspondant.

Acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$. — M. Fokin (27) a, le premier, réussi à hydrogéner un composé non saturé par la méthode dont nous donnons ici les résultats. Il obtint la réduction de l'acide oléique en acide stéarique, dès la température ordinaire, et avec une grande rapidité. Dans une expérience, au bout d'une demi-heure 24 p. 100 de l'acide oléique étaient hydrogénés; après 3 heures, 84,5 p. 100 et, après 5 heures, 90 p. 100. Ces résultats étaient obtenus avec le noir de platine.

MM. Willstötter et E. Mayer (32) en opérant sur l'éther oléique sont arrivés à des résultats analogues; l'éther oléique a été transformé quantitativement en éther stéarique.

Acide benzoïque, $C^6H^5-CO^2H$ (32). — Un résultat très remarquable, obtenu par cette méthode, est l'hydrogénation à froid, en solution étherée, de l'acide benzoïque. La trans-

formation se fait intégralement en acide hexahydrobenzoïque. Elle est du reste assez lente; mais tant qu'elle est incomplète on ne trouve pas d'autre dérivé hydrogéné que l'acide hexahydrobenzoïque.

CHAPITRE IV

Hydrogénation catalytique par le nickel

Les propriétés connues du nickel vis-à-vis de l'hydrogène ne semblaient pas le destiner au rôle de catalyseur d'hydrogénation si remarquable qu'ont fait ressortir les belles recherches de MM. Sabatier et Senderens.

Dans le tableau, dressé par Graham, des proportions d'hydrogène absorbées par les différents métaux, le nickel est indiqué comme pouvant en retenir 17 à 18 fois son volume, c'est-à-dire fort peu. Mais il faut remarquer que les chiffres de ce tableau sont très sujets à caution et ne doivent pas être acceptés sans réserve. Nous avons déjà fait observer que l'absorption de l'hydrogène par les métaux varie beaucoup avec l'état physique du métal considéré. De fait, d'autres expérimentateurs ont trouvé pour le coefficient d'absorption du nickel pour l'hydrogène des chiffres très différents de ceux de Graham.

Raoult (33) a constaté que le nickel poreux, employé comme électrode négative, peut absorber 165 fois son volume d'hydrogène. M. Fokin, tout récemment, a déterminé l'hydrogène retenu par le nickel réduit de son oxyde et refroidi à 80-90° dans un courant de ce gaz. La détermination est effectuée en pesant l'eau produite par la combustion de cet hydrogène dans un courant d'air. Il a trouvé dans une expérience 160 volumes et dans une autre

200 volumes d'hydrogène pour un de nickel. On voit qu'il y a loin de ces chiffres à ceux indiqués par Graham.

Les résultats exposés ci-dessous ont été presque tous obtenus par la méthode de MM. Sabatier et Senderens et un petit nombre par celle de M. Ipatiew. Leur importance fait du nickel le catalyseur d'hydrogénation par excellence.

Les recherches dont il va être question étant pour la plupart l'œuvre de MM. Sabatier et Senderens (12), nous nous dispenserons de répéter leur nom à chaque expérience, et nous conviendrons que, sauf indication contraire, c'est à ces savants qu'il convient de rapporter les résultats annoncés.

Carbures acycliques

Carbures éthyléniques (12). — L'éthylène, $\text{CH}^2=\text{CH}^2$, et l'hydrogène réagissent déjà à 30-45°; la réaction se continue indéfiniment sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Elle se fait le mieux à 130°-150°.

Le produit exclusif de l'hydrogénation est l'éthane en présence d'un excès d'hydrogène.

Si le mélange renferme un excès d'éthylène, tout l'hydrogène est absorbé et on recueille un mélange d'éthane et d'éthylène d'où il est facile d'isoler l'éthane. Cette opération constitue donc un moyen avantageux pour la préparation de l'éthane.

Avec le *propylène*, $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}^2$, la réaction commence à froid; elle se fait très bien à toutes les températures inférieures à 200°. En présence d'un excès d'hydrogène on a du propane exclusivement. Le propylène étant au contraire en excès par rapport à l'hydrogène, il se forme une proportion plus ou moins grande de produits condensés liquides formés de carbures forméniques à odeur de pétrole.

Le *triméthyléthylène* (*méthylbutène-β*), $(\text{CH}^3)^2=\text{CH}-\text{CH}^3$, en présence d'un excès d'hydrogène est complètement réduit à 150° et transformé en méthylbutane pur.

L'*hexène-β*, $\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$, donne de même l'hexane.

Le *caprylène ou octène-α*, $\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}^2$, est transformé totalement en octane.

Carbures acétyléniques (12). — L'*acétylène*, comme l'ont constaté MM. Moissan et Moureu (41), dirigé en courant rapide sur du nickel réduit (également sur du cobalt, du fer, ou du noir de platine), produit un dégagement de chaleur très vif, allant jusqu'à l'incandescence. L'acétylène est détruit; il y a mise en liberté de charbon et d'hydrogène en même temps qu'il se forme du benzène.

En présence d'hydrogène en excès, les phénomènes changent. La réaction est plus modérée et aboutit à la formation d'éthane. Cependant l'échauffement spontané est encore très considérable et peut atteindre 150°.

La proportion d'acétylène augmentant dans le mélange, les rapports d'éthylène et d'éthane contenus dans les produits de la réaction augmentent en faveur du premier. En même temps apparaissent des carbures forméniques gazeux de poids moléculaires plus élevés, puis des liquides à odeur de pétrole d'Amérique formés de carbures forméniques, de carbures aromatiques et même de carbures hydroaromatiques.

Cenanthylidène (ou heptène-α), $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C}\equiv\text{CH}$. — Ce carbure acétylénique est aisément transformé en heptane normal par l'action du nickel réduit, à 170° en présence d'un excès d'hydrogène.

Composés cycliques

Un des résultats les plus intéressants de la nouvelle méthode d'hydrogénation au nickel de MM. Sabatier et Senderens, c'est l'obtention de dérivés hydroaromatiques, dont la préparation était jusqu'ici fort laborieuse, ce qui avait beaucoup retardé leur étude.

Le benzène, le phénol, l'aniline fixent très aisément

6 atomes d'hydrogène. Ils donnent ainsi les composés hexahydrocycliques correspondants.

Il en est de même de leurs homologues et des importants composés appartenant à la série dite térébenthénique.

Seuls les acides aromatiques ne s'hydrogènent pas par cette méthode par suite de l'altération du métal catalyseur sous l'action de leurs vapeurs.

Nous avons vu comment les méthodes d'hydrogénation par voie humide, au moyen du platine et du palladium, sont venues heureusement combler cette lacune.

Cyclopropane ou triméthylène, $\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2 \end{array}$ (34). — L'hydrogénation par le nickel, déjà à 80-120°, et rapidement à 180-200°, donne du propane (Willstøtter et Tokukei Kametaka).

Diméthylméthylène-cyclopropane, $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{C} = \text{C} = (\text{CH}^3)^2$.

— Zélinisky (125) a soumis ce carbure à l'hydrogénation catalytique par le nickel, et obtenu, par ouverture de la chaîne cyclique, le méthyl-2-pentane, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$.

Cyclobutane, $\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \\ | \quad | \\ \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \end{array}$ (35). — Ce carbure, dans les

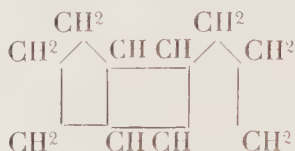
mêmes conditions, ouvre également sa chaîne et donne le butane (Willstøtter). Nous verrons tout à l'heure que le cyclohexane, au contraire, est beaucoup plus stable. Il n'ouvre sa chaîne que pour se dédoubler complètement; on n'obtient jamais d'hexane, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. Mais à 270-280°, sur le nickel, il se résout par une réaction complexe en méthane et benzène.

Cyclobutène, $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \end{array}$ (34). — S'hydrogène d'abord en

cyclobutane, puis subit naturellement la même transformation en butane (Willstøtter et Tokukei Kametaka).

Cyclopentadiène, C^5H^6 . — M. Eykman (36) a transformé ce carbure en cyclopentane (p. d'ébull. 49°).

De la même façon le *dicyclopentadiène* lui a fourni le tricyclodécane (p. de fus. 77°).



Benzène et homologues (37). — Le benzène donne du cyclohexane, dont la préparation se fait avec la plus grande facilité par ce procédé. On hydrogène à 180° en présence d'un excès d'hydrogène.

Le cyclohexane, C^6H^{12} , ainsi obtenu du benzène, est souvent pur du premier coup. S'il contient des carbures non saturés on l'en débarrasse par traitement avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. On achève la purification par cristallisations (p. f. 6°,5).

Les homologues du benzène : toluène, xylène, etc., se comportent rigoureusement comme celui-ci ; l'hydrogénation est parfaite entre 150 et 180°. Les résultats sont particulièrement satisfaisants avec les dérivés méthylés. Mais lorsque la chaîne latérale est plus longue et constituée par les radicaux éthyle, propyle, butyle, isopropyle, le carbure hexahydrocyclique est toujours accompagné d'une quantité plus ou moins grande de carbures saturés provenant de la désagrégation de la chaîne longue. — Ainsi le propylbenzène fournit, à côté du propylcyclohexane qui constitue le produit principal, un mélange de méthyl- et d'éthylcyclohexane.

Avec le *paracymène*, ou *p-méthylisopropylbenzène*, $CH^3-C^6H^4-CH(CH^3)^2$, le *p-méthylisopropylcyclohexane* ne forme que les deux tiers du produit de la réaction : l'autre tiers est formé de *p-diméthylcyclohexane* et de *p-méthyl-éthylcyclohexane*.

L'isolement de ces divers composés ne peut se faire que par une série de rectifications soigneusement effectuées.

Ces diverses hydrogénations devront être faites de préférence au-dessous de 200° ; on devra, dans tous les cas,

éviter de dépasser 250°, température à partir de laquelle est à craindre la destruction des noyaux cyclohexaniques avec retour au noyau benzénique.

Phényléthylène ou styrolène, $C^6H^5-CH=CH^2$. — Ce carbure est hydrogéné complètement vers 160° en éthylcyclohexane $C^6H^{11}-CH^2-CH^3$.

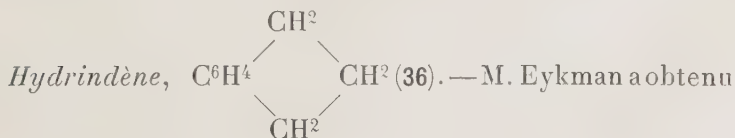
Phénylacétylène, $C^6H^5-C\equiv CH$. — L'hydrogénation, conduite à 180°, donne le même résultat qu'avec le styrolène. Le produit est de l'éthylcyclohexane avec fort peu de méthylcyclohexane.

Menthène, $C^{10}H^{18}$ (38). — A 175°, le nickel donne lieu à une fixation régulière d'hydrogène. On obtient comme on pouvait s'y attendre, un liquide analogue à celui que fournit l'hydrogénation du paracymène, à savoir du p. méthylisopropylcyclohexane, mélangé de p. diméthyl- et de méthyléthylcyclohexane.

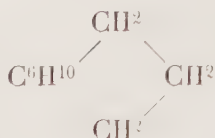
Terpènes divers (38). — L'hydrogénation du dipentène, du limonène, du sylvestrène, du terpinène, etc., se réalise aisément à 180-190°. Le produit obtenu avec le limonène est identique à celui fourni par le menthène et le p-cymène; il en est de même avec le sylvestrène et le terpinène. Il devait en être ainsi, tous ces carbures, possédant le même squelette carboné, devaient fournir par hydrogénation complète le même carbure saturé.

Le *pinène* et le *camphène* ne fixent que deux atomes d'H vers 170°, — le premier donne le dihydrure de pinène de Marcelin Berthelot, le second, le dihydrure de camphène du même savant.

Ces résultats sont intéressants, car ils confirment l'existence d'une seule liaison éthylénique dans la formule de constitution de ces deux carbures.



par l'hydrogénation de ce composé le dicyclononane



Diphénylméthane, $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}^2\text{—C}^6\text{H}^5$ (36). — S'est comporté comme le benzène et a donné à M. Eykman le dicyclohexylméthane, $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{—CH}^2\text{—C}^6\text{H}^{11}$.

Diphényle, $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}^6\text{H}^5$ (36). — Le diphényle s'est comporté d'une façon assez inattendue : M Eykman a constaté qu'un seul noyau avait fixé l'hydrogène, de sorte qu'il a obtenu le phénylcyclohexane, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^6\text{H}^{11}$.

Naphtalène. — Le naphtalène a donné à MM. Sabatier et Senderens (16) un tétrahydure, $\text{C}^{10}\text{H}^{12}$. M. Leroux (17) a obtenu le même tétrahydure (p. éb., 206°) en opérant à 190°. De plus l'hydrogénation, à 175°, de ce tétrahydure l'a conduit au décahydure, $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$, bouillant à 187-188°.

Acénaphène, $\text{C}^{12}\text{H}^{10}$ — (16). A 250°, l'hydrogénation a conduit au tétrahydure d'acénaphène.

Anthracène, $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$. — M. Godchot (14) qui a étudié spécialement l'hydrogénation de ce carbure par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, a constaté ce fait intéressant, qu'il était possible de graduer l'opération de manière à fixer à volonté 4 atomes, 8 atomes ou 12 et 14 atomes d'hydrogène. Il arrive à ce résultat en faisant varier la température d'hydrogénation.

En opérant à 260°, c'est le tétrahydure, $\text{C}^{14}\text{H}^{14}$, qui domine de beaucoup (p. de fus., 89°).

L'octohydure, $\text{C}^{14}\text{H}^{18}$, s'obtient en effectuant l'hydrogénation à 200-205° (p. de fus., 71°).

Enfin, à 175-180°, le produit obtenu est formé d'un mélange de perhydure, $\text{C}^{14}\text{H}^{24}$ (p. de fus., 88°), et de dodécahydure, $\text{C}^{14}\text{H}^{22}$.

L'obtention des derniers hydrures ne se réalise qu'avec

un nickel *très actif*. Au bout de quelques jours de fonctionnement, la proportion d'hydrures élevés diminue et les hydrures inférieurs apparaissent.

Phénanthrène, $C^{14}H^{10}$. — M. Breteau (39) a étudié l'hydrogénation du phénanthrène par le nickel réduit; il a obtenu un hexahydure, $C^{14}H^{16}$ (p. f., 3° ; p. éb., $305-307^{\circ}$) et un octohydure, $C^{14}H^{18}$ (p. éb., $280-285^{\circ}$).

En 1907, MM. Schmidt et Mezger (40) sont arrivés à des résultats très différents (a).

Leurs recherches peuvent se résumer ainsi.

En pratiquant l'hydrogénation à 150° , on obtient un mélange, consistant principalement en 9. 10 dihydrophénanthrène, mais contenant encore beaucoup de phénanthrène.

A 200° , il se forme exclusivement du 9. 10 dihydrophénanthrène.

A 250° , on perçoit une odeur qui rappelle celle du tétrahydrophénanthrène. La principale portion est cependant du dihydure avec un peu de phénanthrène; le tétrahydure ne s'y trouve qu'à l'état de traces.

Au fur et à mesure qu'on élève la température le distillat est de plus en plus pauvre en dihydure et à 400° le phénanthrène passe inaltéré.

Il semble ainsi que, par le procédé de MM. Sabatier et Senderens, on ne puisse fixer plus de 2 atomes d'hydrogène sur le phénanthrène, et que le dihydure, formé dans une première phase, se décompose ensuite en phénanthrène et hydrogène si on élève la température au-dessus de 200° .

Comme on le voit, les résultats de MM. Schmidt et Mezger sont en complet désaccord avec ceux de M. Breteau. La raison doit en être recherchée sans doute dans la différence d'activité des nickels employés; nous avons vu plus haut l'importance qu'avaient, sur l'activité du nickel, les diverses conditions de sa préparation.

(a) Ces auteurs ne paraissent pas avoir eu connaissance du travail antérieur de M. Breteau qu'ils ne citent pas.

Cycloheptadiène, C^7H^{10} (34). — Une première hydrogénation effectuée à 180° conduit d'abord au cycloheptane. Ce dernier est assez stable comme le cyclohexane et, en présence d'un excès d'hydrogène, le nickel chauffé à $200-250^\circ$ ne donne pas d'heptane.

La transformation qui se produit vers 235° est toute différente; il se forme vraisemblablement du méthylcyclohexane. Ce composé n'a pas été caractérisé avec sûreté, mais le poids spécifique et le point d'ébullition, fortement abaissés, parlent dans ce sens.

β -Cyclooctadiène, C^8H^{12} (44). — Ce carbure fut soumis à l'hydrogénation suivant la méthode de MM. Sabatier et Senderens par MM. Willstøtter et H. Veraguth. La température du carbure étant 50 à 55° , il a fallu 8 heures pour volatiliser 6 gr., 2 de β -cyclooctadiène.

La réduction fut effectuée à 180° . Ils obtinrent un rendement de 5 gr., 6 se solidifiant dans un mélange réfrigérant.

Le produit d'hydrogénation est du cyclooctane.

Cyclooctane, C^8H^{16} (34). — La transformation que subit ce carbure sous l'influence de l'hydrogène et du nickel chauffé à $200-250^\circ$ est particulièrement complexe. On obtient un mélange composé, selon toute probabilité, de diméthylcyclohexane et de cyclopentanes alkylés.

Carbure bicyclique, C^8H^{12} , *dérivé de la méthylgranatine* (34). — La méthode de MM. Sabatier et Senderens a été appliquée à ce carbure par MM. Willstøtter et Tokukei Kametaka dans le but d'élucider sa constitution. Hydrogéné à 150° , le carbure C^8H^{12} a simplement fixé 2 atomes d'hydrogène et le composé résultant, C^8H^{14} , s'est montré saturé vis-à-vis du brome et du permanganate de potassium, ce qui ne laisse aucun doute sur sa structure bicyclique.

Une nouvelle hydrogénation du composé C^8H^{14} , effectuée à 200° , permet de fixer encore 2 atomes d'hydrogène; mais cette nouvelle hydrogénation s'accompagne d'une transformation complète : on n'obtient pas le cyclooctane, mais

un mélange, à point d'ébullition plus bas, de carbures d'hydrogène monocycliques.

Dans l'hydrogénation des carbures d'hydrogène à chaîne fermée, il y a lieu de remarquer que les chaînes fermées à 3 et 4 carbones sont peu stables et s'ouvrent facilement pour donner le carbure forménique correspondant; les chaînes à 5 et 6 carbones présentent plus de stabilité; les chaînes fermées à 7 et 8 carbones tendent à se résoudre en noyau à 6 carbones avec chaînes latérales formées par les carbones supplémentaires.

Phénols

La présence d'un oxhydrile rattaché au noyau benzénique ne change rien au processus d'hydrogénation par le nickel : le phénol et ses homologues sont convertis en cyclohexanol et homologues avec la même facilité que la benzine en cyclohexane.

Phénol, $C^6H^5.OH$ (42).— Pour le phénol, l'opération se fait bien entre 180 et 210°. Toutefois le cyclohexanol est souillé d'un peu de cyclohexanone dû à l'action décomposante du nickel sur l'alcool et que nous étudierons plus loin (voir le chapitre : Déshydrogénation). Et comme il serait fort difficile d'arriver à une bonne séparation par distillation fractionnée, MM. Sabatier et Senderens utilisent les propriétés réductrices du nickel vis-à-vis des cétones, et font passer le mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone sur le nickel maintenu à 150-170°. La cétone est alors hydrogénée complètement, le nickel à cette température n'ayant pas d'action dissociante marquée.

En hydrogénant dès le début à 160°, comme le conseille M. Brunel, on obtient du premier coup du cyclohexanol ne renfermant que des traces de phénol et de cyclohexanone, avec un peu d'eau et de cyclohexane, provenant du dédoublement d'une petite quantité de cyclohexanol en eau et cyclohexène, ce dernier subissant à son tour l'hydrogénation régulière.

Le même cyclohexanol a été produit par M. Brunel (43) en hydrogénant, par la même méthode, l'éther-oxyde interne du *cis*-orthocyclohexanediol, $C^6H^{10}=O$.

Les éthers-oxydes, méthylique et éthylique, du phénol (anisol, $C^6H^5OCH^3$, et phénétol, $C^6H^5OC^2H^5$) ont été convertis suivant le même processus, également par M. Brunel, en éthers-oxydes correspondants du cyclohexanol.

Crésols. — Les trois crésols isomères sont, comme le phénol, hydrogénés en présence du nickel et convertis en méthylcyclohexanols correspondants, $CH^3.C^6H^{11}.OH$.

Carvacrol, thymol. — L'hydrogénation catalytique par le nickel de ces deux isomères, a été effectuée par M. Brunel (43) et lui a donné les composés attendus.

Le thymol, hydrogéné à 180-185°, a donné l'hexahydrothymol, $C^{10}H^{19}.OH$ (p. éb. 214°) vraisemblablement stéréoisomère du menthol.

Le carvacrol, hydrogéné à 195-200°, a donné l'hexahydrocarvacrol $C^{10}H^{19}.OH$ (p. éb. 218°-219°).

Hydroquinone, $C^6H^4(OH)^2$ (44). — L'hydrogénation sur le nickel à 160-170° conduit aux deux quinites *cis* et *trans*, $C^6H^9(OH)^2$ de Bayer; il se forme en même temps du phénol et du cyclohexanol.

En pratiquant l'hydrogénation à 130°, on obtient exclusivement la quinite *cis*.

Pyrocatéchine, $C^6H^4(OH)^2$ (44). — La pyrocatéchine, hydrogénée à 130°, donne, sans aucune formation accessoire, un cyclohexadiol 1.2 (p. f. 75-76°) que MM. Sabatier et Mailhe croient être le *cis*-cyclohexadiol 1.2.

Résorcine, $C^6H^4(OH)^2$ (44). — L'opération est très lente, car la résorcine est difficile à vaporiser dans les conditions de l'expérience. A 130°, les auteurs précédents obtiennent un diol fondant à 65°, qu'ils croient être le *cis*-cyclohexadiol 1.3.

Pyrogallol, $C^6H^3(OH)^3$ (44). — Ce triphénol a donné, aux

environs de 120-130°, de petites quantités d'un cyclohexatriol 1.2.3 (p. f. 67°).

Aniline (45). — L'hydrogénation de l'aniline par le nickel réduit donne lieu à une réaction assez compliquée. Tout d'abord on observe une distillation d'ammoniaque passant avec l'hydrogène en excès. On trouve dans les produits distillables à la pression ordinaire, un peu de benzène et de cyclohexane, de l'aniline non transformée, puis une portion importante du produit normal d'hydrogénation, la cyclohexylamine, $C^6H^{11}.NH^2$ (p. éb. 134°).

Il reste en outre, dans le résidu, une petite dose de diphénylamine, deux bases secondaires formées en quantités à peu près égales, et qui sont : la dicyclohexylamine, $(C^6H^{11})^2NH$ (p. éb. 145°, sous 30 mm.), et la cyclohexylaniline, $C^6H^5NH-C^6H^{11}$ (p. éb. 171°, sous 30 mm.).

Les *toluidines* présentent dans leur hydrogénation les complications qui ont été rencontrées avec l'aniline.

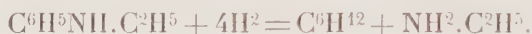
MM. Sabatier et Senderens donnent peu de détails sur les résultats de cette hydrogénation qui paraît très pénible, en raison de ce fait qu'il se produit des amines trop peu volatiles, lesquelles s'attachent au nickel et détruisent son activité.

Avec la métatoluidine, hydrogénée à 200°, ils signalent la formation d'un peu de méthylcyclohexane, de méthylcyclohexylamine, $CH^3-C^6H^{10}NH^2$ (p. éb. vers 150°). Quant aux autres produits à point de fusion élevé, qui doivent être, par analogie avec l'aniline, la diméthylcyclohexylamine et la méthylcyclohexylaniline, la difficulté de les obtenir en quantité suffisante n'a pas permis d'en poursuivre l'étude ni de les caractériser avec sûreté.

Benzylamine, $C^6H^5.CH^2.NH^2$. — Jusqu'ici l'hydrogénation normale de cette base n'a pu être effectuée. Le nickel produit une dislocation de la molécule et les seuls produits obtenus sont de l'ammoniaque, du méthylcyclohexane ou du toluène.

Anilines substituées à l'azote. — Ces anilines au con-

traire s'hydrogènent très bien, entre 160 et 180° on obtient un produit unique formé par addition de 6 atomes d'H au noyau benzénique. On observe seulement une faible réaction secondaire tendant au dédoublement en cyclohexane et amine forménique :



L'éthylaniline a donné la cyclohexyléthylamine :



La diéthylaniline fournit aisément la cyclohexyldiéthylamine, $C^6H^{11}.N(C^2H^5)^2$ (p. éb. 193°).

La diméthylaniline a été convertie en cyclohexyldiméthylamine, $C^6H^{11}.N(CH^3)^2$ (p. éb. 165°).

La méthylaniline donne avec plus de peine la cyclohexylméthylamine, $C^6H^{11}.NHCH^3$ (p. éb. 145°), cette dernière base en effet se disloque assez facilement à une température peu supérieure à 160°, température qu'il ne faut pas dépasser pendant l'hydrogénation.

La diphénylamine, $(C^6H^5)^2NH$, hydrogénée à 250°, donne exclusivement de l'ammoniaque et du cyclohexane. A température plus basse, 190 à 210°, la réaction se fait mieux, mais elle est fort lente à cause de la faible volatilité de la diphénylamine. Les produits obtenus sont qualitativement ceux que fournit l'aniline dans les mêmes conditions.

L'hexaméthylène-tétramine, $(CH^2)^6N^4$, a été hydrogénée par M. G. Grassi (46) qui a observé un dédoublement accompagné d'une réduction, suivant l'équation :



Pyrrol, C^4H^5N . — L'hydrogénation du pyrrol a été tentée par M. Padoa (47) au moyen du nickel réduit de son oxyde à 350 et chauffé pour l'hydrogénation à 180-190°. Il a obtenu 25 p. 100 de pyrrolidine, C^4H^9N , et un peu d'hexahydroindoline, $C^8H^{15}N$.

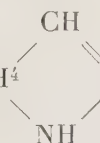
Indol, C^8H^7N . — L'indol a été également l'objet de recherches du même ordre par M. Padoa en collaboration avec M. Carrasco. L'hydrogénation effectuée sur le nickel

à 200° conduit à l'o-toluidine, sans doute précédée de la formation de méthyl-o-toluidine, $\text{CH}^3\text{—C}^6\text{H}^4\text{.AzH(CH}^3\text{)}$.

Chose intéressante : on peut à température plus élevée, 300 à 330°, repasser, au moins partiellement, de la monométhyl-o-toluidine à l'indol; le rendement est faible (6p. 100 seulement). Cette expérience est intéressante cependant en ce qu'elle fournit un exemple de réaction inverse analogue à celle qui donne, avec les aldéhydes et l'hydrogène, des alcools, et à plus haute température, en partant des alcools, le retour aux aldéhydes et à l'hydrogène. Ici la chose se complique de l'ouverture et de la fermeture du noyau indolique.

Pyridine. — MM. Sabatier et Mailhe (49) ont constaté que la pyridine n'est que très lentement hydrogénée en présence du nickel entre 120 et 220°; on parvient cependant à isoler une très petite quantité d'un composé basique que les auteurs croient être, non pas de la pipéridine, comme on aurait pu le penser, mais de l'amylamine. Le noyau pyridique n'est donc pas stable dans ces conditions : expériences à rapprocher de celles de MM. Padoa et Carughi avec la quinoléine où la chaîne pyridique s'ouvre également pendant l'hydrogénation. (Voir ce qui suit.)

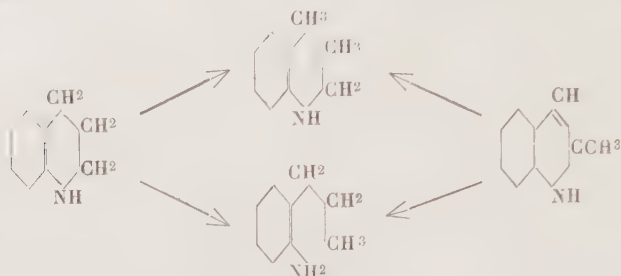
Quinoléine. — MM. Padoa et A. Carughi (50) ont essayé d'hydrogéner la quinoléine suivant la méthode de MM. Sabatier et Senderens. Le nickel a été maintenu à 260-280°.

Ils ont obtenu l' α -méthylindol, C^6H^4  $\text{C(CH}^3\text{)}$, avec

un peu de toluidine et de méthyl-o-toluidine.

Ils expliquent la formation inattendue de l' α -méthylindol de la façon suivante : une des liaisons du noyau quinoléique s'ouvre après hydrogénation avec formation d'éthyl-o-toluidine ou de propylaniline; de ces composés, par

une fermeture différente de la chaîne, prend naissance l' α -méthylindol, comme le représentent les schémas suivants :



Aldéhydes et acétones (51)

L'élégante et fructueuse méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens ne s'applique pas seulement à la préparation des carbures saturés par hydrogénation des doubles ou triples liaisons; elle permet encore, avec non moins de facilité, d'opérer l'hydrogénation de molécules non saturées de nature différente, possédant la double liaison $\text{C}=\text{O}$, telles les aldéhydes et les acétones.

Les résultats obtenus ont été en général très satisfaisants, sauf toutefois pour les aldéhydes aromatiques qui, jusqu'ici, n'ont pu être hydrogénés régulièrement, l'opération aboutissant à un dédoublement assez complexe de la molécule.

L'hydrogénation commence dans certains cas à une température assez basse, mais doit toujours être effectuée pratiquement à une température supérieure à la température d'ébullition de l'alcool pour empêcher celui-ci de mouiller le nickel d'une façon permanente. D'un autre côté, il convient de ne pas dépasser la température de 220° pour rester au-dessous du point où commence à se manifester l'action déshydrogénante du nickel.

Aldéhyde formique (52). — Quand on dirige les vapeurs de rioxyméthylène sur du nickel chauffé à 90° , on observe une formation intense d'alcool méthylique; mais, dans le cas spécial de cette aldéhyde, l'activité du métal dimi-

nue rapidement, sans doute parce que sa surface se recouvre d'une mince couche de trioxyméthylène. En élevant la température on évite cet inconvénient, mais la dislocation de la molécule s'ensuit.

Aldéhyde éthylique, $\text{CH}^3\text{—CHO}$ (52). — Cette aldéhyde s'hydrogène sur le nickel dès la température ordinaire; la température la plus favorable est 140° . Le produit de l'opération est de l'alcool éthylique sensiblement pur, contenant seulement des traces d'acétal.

Les *aldéhydes propylique, isobutylique et isoamylique* sont transformées très régulièrement et avec la plus grande facilité en alcools correspondants sans formation appréciable de produits accessoires. Les températures d'hydrogénation convenables sont 100 à 145° pour le premier et 135 à 160° pour les deux autres.

L'*aldéhyde allylique* (acroléine), $\text{CH}^2\text{=CH—CHO}$, aux températures supérieures à 160° , subit uniquement l'hydrogénation de sa liaison éthylénique et donne l'aldéhyde saturée correspondante, $\text{CH}^3\text{.CH}^2\text{.CHO}$. A des températures inférieures, 90 à 110° , il y a formation d'alcool propylique, mais cette transformation régulière est de courte durée, sans doute l'acroléine en se polymérisant souille le nickel de produits résineux qui entravent son action.

Avec l'*aldéhyde benzylique*, $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CHO}$, les résultats sont très différents de ceux attendus; la molécule est disloquée et le liquide condensé contient de l'eau, du benzène, du toluène et les carbures cyclohexaniques dérivés de ceux-ci.

Aldéhyde pyromucique (furfurol), $\text{C}^4\text{H}^3\text{O.CHO}$. — Cette aldéhyde, qui appartient à une série tout à fait spéciale, s'hydrogène sur le nickel en donnant de l'alcool furfurylique accompagné de petites quantités de produits plus hydrogénés. MM. Padoa et U. Ponti (53), pour se rendre compte de la nature de ces produits, ont étudié spécialement l'hydrogénation par le nickel de l'alcool furfurylique; il ont obtenu de l' α -métylfurfurane, $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}(\text{CH}^3)$, de l' α -méthyltétrahydrofurfurane, $\text{C}^4\text{H}^7\text{O}(\text{CH}^3)$, et le pentanol-2,

$\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CHOH—CH}^3$, résultant de l'ouverture de la chaîne furfuranique.

Les acétones, plus stables que les aldéhydes, subissent avec plus de régularité l'hydrogénation par le nickel réduit. Il en résulte un procédé pratique de préparation d'alcools secondaires, lorsque les acétones sont de préparation aisée, ce qui est le cas pour beaucoup.

L'hydrogénation se fait, dans la plupart des cas, sans formation de produits accessoires, pinacones ou autres, qui prennent naissance fréquemment dans les autres procédés d'hydrogénation. Cependant, comme les alcools primaires, les alcools secondaires subissent vers 200° l'action spéciale du nickel qui les dédouble en hydrogène et acétone, ce qui, ici encore, limite la température supérieure à laquelle il est possible d'effectuer l'hydrogénation.

Toutes les acétones essayées, aussi bien aliphatiques que, cycliques, ont donné avec un rendement voisin de la théorie l'alcool secondaire correspondant. MM. Sabatier et Senderens (52) ont soumis à l'hydrogénation, avec les résultats généraux indiqués, les acétones suivants : l'acétone ordinaire, $\text{CH}^3\text{—CO—CH}^3$, la butanone, $\text{CH}^3\text{—CO—CH}^2\text{—CH}^3$, la pentanone-3, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CO—CH}^2\text{—CH}^3$, la méthylisopropylcétone $(\text{CH}^3)^2\text{—CH—CO—CH}^3$, la pentanone-2, $\text{CH}^3\text{—CO—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CH}^3$, l'hexanone-2, $\text{CH}^3\text{—CO—}(\text{CH}^2)^3\text{—CH}^3$, la cyclohexanone et les trois méthylcyclohexanones ortho, méta et para.

La température d'hydrogénation la plus convenable s'élève assez régulièrement avec le poids moléculaire, elle varie entre 120 et 170°.

Les composés à chaînes acétoniques rattachées à un noyau aromatique ne fournissent pas l'alcool correspondant ; l'hydrogénation est plus profonde et va jusqu'au carbure saturé. M. Darzens (54), en hydrogénant sur le nickel l'acétophénone, a obtenu l'éthylbenzène ; avec la phényl-4-butanone-3, il a préparé le butylbenzène normal.

A propos de cette réaction, M. Darzens fait observer qu'il faut employer un nickel réduit à 300°, et non à une température très inférieure ; car, dans ce cas, le nickel

plus actif hydrogénerait également le noyau benzénique et on aurait des dérivés hexahydrocycliques.

Les résultats ne sont pas différents avec les acétones rattachés à un noyau naphtéinique. Dans ce cas, cependant, MM. Darzens et Rost (55) emploient du nickel réduit à 250°; la réduction s'effectue à 180°. Ils ont ainsi converti l' α -acétylnaphtalène, $C^{10}H^7-CO-CH^3$, en éthylnaphtalène, $C^{10}H^7-CH^2-CH^3$, et ont converti de même le β -acétylnaphtalène, l' α et le β -isobutyrylnaphtalène, en hydrocarbures saturés naphthaléniques correspondants.

On sait que, très souvent, lorsque des composés sont à la fois éthyléniques et cétoniques, la double liaison éthylénique est plus énergiquement atteinte par l'hydrogénation que le groupement acétonique. Ce fait avait déjà été montré par M. Haller (56) avec le benzylidène-camphre et analogues qui, par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, fournissent des alcoylcamphres et non des alcoylbornéols.

M. Darzens (57) observe le même fait pour un certain nombre d'acétones non saturées qu'il a pu transformer, par l'hydrogénation catalytique sur le nickel, en acétones saturées. Pour obtenir ce résultat, le catalyseur doit être préparé entre 240 et 250°, et la température de l'opération maintenue entre 180 et 190°.

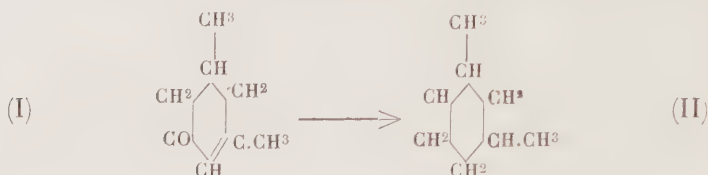
Dans ces conditions, l'oxyde de mésityle $(CH^3)^2 : C : CH.CO.CH^3$ donne la méthylisobutylcétone; la méthylhexénone, $(CH^3)^2.C : CH.CO.CH^3$, donne la méthylisoamylcétone; la méthylhepténone naturelle, $CH^3.C : CH.CH^2.CH^2.CO.CH^3$ et la méthylhepténone artificielle, $(CH^3)^2CH.CH^2.CH : CH.CH^3$, donnent la même isohexylcétone.

M. Skita a aussi hydrogéné l'oxyde de mésityle (58); il a obtenu comme M. Darzens la méthylisobutylcétone et en outre un peu de métylisobutylcarbinol et de 2-méthylpentane, l'hydrogénation étant faite à 185°.

Avec la phorone, $(CH^3)^2.C : CH.CO.CH : C(CH^3)^2$, hydrogénée à 225°, le même auteur a obtenu, comme produit principal, de la valérone (65 p. 100), à côté du diisobutylcarbinol et d'un peu de 2.6 diméthylheptane.

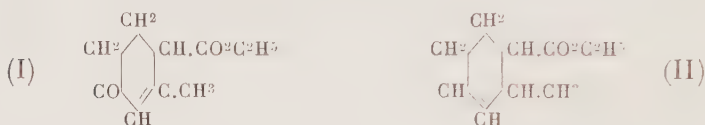
Les résultats suivants dus encore à M. Skita sont assez particuliers.

La 1.3 diméthylcyclohexénone (I) de Knœvenagel, hydro-



génée à 235°, fut transformée en 1.3 diméthylcyclohexane (II).

Enfin l'éther de Hagemann (I), hydrogéné à 280-285°,



a fourni un composé non saturé qui n'est autre que l'éther tétrahydrotoluylique (II).

Les expériences de M. Darzens et de M. Skita montrent quelle variété peut exister dans le mode d'hydrogénation des acétones saturées ou non, grasses ou aromatiques, cycliques ou acycliques.

MM. Haller et Martine (59) ont également réussi, en employant la méthode de MM. Sabatier et Senderens, à n'hydrogéner que la fonction éthylénique de la pulégone sans toucher à la fonction acétonique.

Pour cela, ils se contentèrent d'augmenter la vitesse d'écoulement de la pulégone, tout en opérant à une température (140 à 160°) qui permettait, comme ils l'ont vérifié, d'hydrogéner la fonction acétone; ils obtinrent ainsi la pulégomenthone, $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$.

En prolongeant l'action du nickel par un passage plus lent du corps à hydrogéner, ils obtinrent, dans les mêmes conditions de température, un mélange de menthol ordinaire et de pulégomenthol- α .

Les mêmes savants ont encore effectué, par le même procédé, les réductions suivantes :

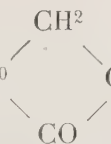
La carvone en un mélange d'hydrocarvols;
 La thuyone en thuyol;
 Le citronellol en dihydrocitronellol;
 Le terpinéol a donné de l'hexahydrocymène.

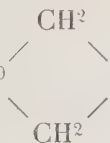
Quinones. — Les quinones ont été étudiées au point de vue de leur hydrogénation catalytique par MM. Sabatier et Mailhe (60).

Hydrogénées entre 190 et 200°, la quinone ordinaire, la toluquinone, la paraxyloquinone, la thymoquinone, se transforment régulièrement en diphénols correspondants.

Si on élève la température à 220-250°, apparaît une réaction déshydratante : il se forme de l'eau, des monophénols et des carbures aromatiques.

Au contraire, en opérant à la température la plus basse possible, les diphénols formés d'abord peuvent subir l'hydrogénation régulière du noyau et fixer 6 atomes d'hydrogène pour donner les diols de la série cyclohexanique, comme nous l'avons vu plus haut.

L'hexahydroanthrone, C^6H^{10}  C^6H^4 , a été hydrogénée par M. Godchot (61) à 200°; il a ainsi obtenu l'octo-

hydrure d'anthracène, C^6H^{10}  C^6H^4 .

Dicétones. — Dans l'hydrogénation catalytique des dicétones, MM. Sabatier et Mailhe (62) ont observé des différences assez profondes, suivant que les dicétones sont ou non reliées à des noyaux aromatiques, et suivant les positions relatives des groupements cétoniques.

La *dione-α*, $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}^3$, hydrogénée à 140-150°, a

fourni les produits réguliers de son hydrogénation, sans dédoublement; on a obtenu :



Les *diones-β* : l'acétylacétone, $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^3$, et la méthylacétylacétone, $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}(\text{CH}^3).\text{CO}.\text{CH}^3$, tendent surtout à se scinder comme sous l'action des alcalis; chacun des tronçons subissant ensuite l'hydrogénation. De sorte qu'on n'obtient pas une quantité appréciable de produits réguliers d'hydrogénation de la molécule intégrale, sauf avec l'acétylacétone qui donne une certaine quantité de $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CHOH}.\text{CH}^3$ (pentanolone-2.4).

La *dione-γ*, *acétonylacétone*, $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^3$, subit l'hydrogénation régulière de ses deux groupes CO, mais le glycol qui en résulte, en vertu de son aptitude à la déshydratation, donne l'anhydride correspondant :



Les dicétones aromatiques se comportent pour la plupart comme les monocétones étudiées par M. Darzens (p. 61); elles sont transformées en carbures saturés correspondants.

Il en est ainsi avec la diphényléthanedione (benzyle), $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$, qui, hydrogénée à 220-230°, se transforme en dibenzyle, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$ (63).

La benzoïne, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CHOH}.\text{C}^6\text{H}^5$ donne exactement le même résultat.

De même la benzoylpropanone, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^3$, hydrogénée à 200°, donne pour une bonne part le butylbenzène, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$. Mais une autre partie est scindée en deux tronçons, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}$ —et— $\text{CH}^2\text{—CO—CH}^3$, qui s'hydrogènent pour leur propre compte suivant les modes déjà signalés.

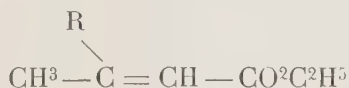
Oxyde d'allyle, $(C^3H^5)^2O$. — M. Sabatier (64) a montré que cet oxyde se réduisait avec la plus grande facilité à 135-140° en donnant l'oxyde de propyle, sans dislocation appréciable de la molécule.

Ethers-sels non saturés. — M. Darzens (65) a appliqué, à toute une série d'éthers-sels non saturés, la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens. Il a ainsi réussi à les transformer régulièrement en éthers-sels des acides saturés.

L'éther acrylique, $CH^2 : CH.CO^2C^2H^5$, et l'éther diméthylacrylique, $(CH^3)^2.C : CH.CO^2C^2H^5$ ont été facilement hydrogénés à 180° avec du nickel, réduit de l'oxyde à 280°.

Même résultat avec l'éther œnanthylidène-acétique, $C^6H^{13}.CH : CH.CO^2C^2H^5$.

Toute une série d'éthers β - β -méthylalkylacryliques



ont subi la même hydrogénation régulière.

Il est à remarquer que ce ne sont pas seulement les acides éthyléniques (α , β) qui sont susceptibles d'être ainsi transformés en acides saturés, la place de la double liaison ne paraît pas avoir d'influence sur le résultat final. L'acide undécylique normal a pu être préparé par hydrogénation de l'éther undécylène-carbonique, $CH^2 : CH.(CH^2)^8.CO^2C^2H^5$.

Dans la série aromatique, l'éther cinnamique et l'éther phénylisocrotonique, $C^6H^5.CH : CH.CH^2CO^2C^2H^5$, ont été hydrogénés en les acides saturés correspondants sans formation de dérivés hexahydrocycliques.

Enfin l'éther de l'acide tétrahydrobenzoïque a pu être transformé, dans les mêmes conditions, en éther de l'acide hexahydrobenzoïque, $C^6H^{11}.CO^2C^2H^5$; de même quel'éther de l'acide cyclohexèneacétique a fourni l'éther de l'acide hexahydrophénylacétique, $C^6H^{11}.CH^2.CO^2C^2H^5$.

Anhydrides d'acides. — L'hydrogénation de l'anhydride acétique (66), sous l'influence du nickel réduit, chauffé à 180°, donne lieu à une scission de la molécule, en une molécule d'aldéhyde et une molécule d'acide acétique :

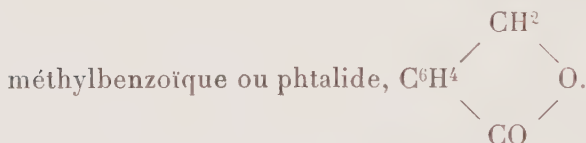


La majeure partie de l'aldéhyde est ensuite hydrogénée elle-même et transformée en alcool dont une partie est éthérifiée par l'acide acétique.

L'acide acétique formé pendant l'opération n'a aucune action nuisible sur le nickel.

Les anhydrides propionique, butanoïque, méthylpropa-noïque, méthybutanoïque étudiés également par MM. Sa-batier et Mailhe se sont comportés comme l'anhydride acé-tique. La proportion d'éther-sel formé diminue au fur et à mesure de l'augmentation du poids moléculaire, tan-dis qu'inversement la proportion d'alcool augmente.

En hydrogénant à 200° l'*anhydride phtalique*, sur le nickel réduit, M. Godchot (67) a obtenu la lactone orthoxy-



Nitriles. — Les nitriles aliphatiques s'hydrogènent bien sur le nickel, aux températures de 180 à 220°. Il y a d'abord production d'amine primaire; mais, par suite d'une réaction secondaire du nickel, il y a tendance à séparation d'ammoniaque, d'où résulte la formation d'amine secon-daire et même tertiaire. L'hydrogénation peut aller plus loin et donner le carbure saturé et l'ammoniaque; mais il est facile de réduire à peu de chose cette dernière action.

On obtient au total, une portion abondante d'amine secondaire, et à peu près parties égales d'amine pri-maire et tertiaire.

Le *méthane-nitrile*, l'*éthane-nitrile*, le *propane-nitrile*, le *méthyl-2-penta-nitrile-5*, ont été hydrogénés par MM. Saba-

tier et Senderens (68) et ont fourni les résultats généraux énoncés ci-dessus.

Quant au *nitrile benzoïque*, C^6H^5CN , il a fourni exclusivement de l'ammoniaque et du toluène.

Carbylamines forméniques. — D'après MM. Sabatier et Mailhe (69) les carbylamines s'hydrogènent pour la plus grande partie normalement :



en donnant l'amine secondaire attendue.

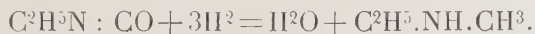
Cependant une partie s'isomérise en nitrile, $R.C : N$, qui donne par son hydrogénation propre l'amine primaire, $R.CH^2.NH^2$, et l'amine secondaire, $(R.CH^2)^2NH$, en même temps que de l'ammoniaque libre.

En outre une troisième portion se polymérise en produits goudronneux qui restent dans le tube et diminuent l'efficacité du nickel.

Les auteurs ont étudié la méthylcarbylamine, $CH^3.N : C$, l'éthylcarbylamine, $C^2H^5.N : C$, et la bisméthoéthylcarbylamine, $(CH^3)^3.C.N : C$.

L'hydrogénation effectuée à 160-180° a conduit aux résultats généraux ci-dessus énoncés.

Ethers isocyaniques. — MM. Sabatier et Mailhe (70) ont constaté que l'hydrogénation de l'*isocyanate d'éthyle*, $CON.C^2H^5$, sur le nickel à 180-190° donne une réaction assez complexe. On obtient un peu d'éthylamine, surtout de la méthyléthylamine, et une quantité encore assez notable de diéthylamine et de triéthylamine. La réaction principale peut se représenter par l'équation :



La présence de l'ammoniaque et des autres amines s'explique par la formation de diéthylurée, $CO(NHC^2H^5)^2$, et son hydrogénation consécutive.

Les mêmes auteurs ont montré que l'*isocyanate de*

phényle se comporte différemment des précédents. L'hydrogénation sur le nickel à 190° donne surtout de l'aniline :

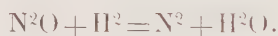


L'eau produite hydrate une autre partie de l'éther isocyanique et donne la diphénylurée, $(\text{C}^6\text{H}^5\text{NH})^2\text{CO}$, solide à la température de l'expérience et par conséquent non susceptible d'être hydrogénée.

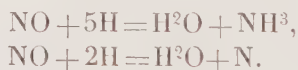
Dérivés nitrés

La méthode d'hydrogénation au nickel peut, non seulement fixer de l'hydrogène sur les molécules non saturées, mais aussi substituer de l'hydrogène, à l'oxygène ou aux halogènes. C'est ce que nous allons constater en premier lieu, en examinant l'action de l'hydrogène sur les dérivés nitrés et les oxydes de l'azote.

Composés oxydés de l'azote (71). — Le nickel réduit agit immédiatement, de la température ordinaire, sur le mélange d'oxyde azoteux et d'hydrogène. Si l'hydrogène est en excès, tout l'oxyde azoteux est transformé; il se produit de l'eau et de l'azote, sans formation d'ammoniaque ou d'hydrazine :



Avec l'oxyde azotique, NO, à froid, il n'y a pas d'action; mais, à 180°, il y a formation d'eau, d'ammoniaque et d'azote, suivant les deux réactions probables :



Le mélange de *peroxyde d'azote*, NO^2 , et d'hydrogène donne lieu, dès la température ordinaire, à un léger échauffement du nickel; à partir de 180°, il se forme d'abondantes fumées d'azotite et d'azotate d'ammoniaque, qui se convertissent elles-mêmes en ammoniaque par un processus d'hydrogénation plus avancé.

La vapeur d'*acide azotique* étant partiellement disso-

ciée à 150° en eau, oxygène et peroxyde d'azote, on se trouve, en présence d'un excès d'hydrogène, ramené au cas précédent, et en effet, les produits obtenus ne sont pas différents.

Dérivés nitrés forméniques (72). — Le nickel réduit hydrogène régulièrement le *nitro-méthane*, $\text{CH}^3.\text{NO}^2$, à 150-180° en donnant de la méthylamine.

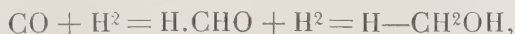
Au-dessous de 200°, et surtout vers 300°, il y a scission de la méthylamine et formation d'ammoniaque et de méthane.

Le *nitroéthane*, $\text{C}^2\text{H}^5.\text{NO}^2$, se comporte comme le *nitro-méthane*.

Dérivés nitrés aromatiques (12). — A partir de 200° le *nitrobenzène*, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{NO}^2$, est régulièrement transformé en aniline; mais, la réaction se complique des produits d'hydrogénation de l'aniline formée.

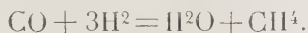
Avec le *nitronaphtalène- α* , $\text{C}^{10}\text{H}^7.\text{NO}^2$, la réaction normale conduisant à la naphtylamine- α , $\text{C}^{10}\text{H}^7.\text{NH}^2$, se fait dans de bonnes conditions à 300°. Mais à 330° et encore mieux à 380°, la réaction se complique des produits du dédoublement de la naphtylamine : ammoniaque, naphtalène et leurs produits d'hydrogénation.

Oxydes du carbone (73). — L'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, CO, par le nickel, que l'on aurait pu penser capable de fournir seulement l'aldéhyde, puis l'alcool méthylique :



a donné en réalité une réaction tout autre.

Il y a formation d'eau et de méthane :



Ainsi se trouve réalisée d'une façon extrêmement simple une nouvelle synthèse du méthane.

La réaction commence vers 180-200°; elle a lieu facilement à 230-250° et fournit exclusivement de l'eau et du méthane.

Au-dessus de 250°, on constate la formation de CO^2 avec dépôt de charbon.

Le gaz à l'eau, qui est un mélange à peu près à volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone, peut être converti en méthane par ce procédé, moyennant un apport convenable d'hydrogène.

Cette synthèse du méthane est fort intéressante et pourra être susceptible d'importantes applications industrielles. L'hydrogénation de l'anhydride carbonique donne les mêmes produits que celle de l'oxyde de carbone : eau et méthane. Elle se pratique avantageusement à 300°; jusqu'à 400°, il n'y a aucune réaction secondaire appréciable.

Dérivés halogénés aromatiques (74). — Les dérivés halogénés aromatiques sont réductibles par l'hydrogène en présence du nickel réduit; mais tandis que la réaction se fait bien avec les dérivés chlorés, elle est plus difficile avec les dérivés bromés, et peu praticable avec les dérivés iodés. Il faut opérer à 270° pour permettre la réaction du chlorure de nickel par l'hydrogène. A cette température, le *monochlorobenzène* donne du benzène et du diphenyle.

Les *dichlorobenzènes* sont également réduits. La présence de résidus forméniques, d'oxhydriles, de groupes amidés, facilite beaucoup le départ du chlore; c'est ainsi que les chloranilines et les chlorophénols subissent aisément la réaction.

Avec les *dérivés bromés*, mêmes résultats, moins aisés cependant à réaliser, parce que la réaction du bromure de nickel par l'hydrogène est plus difficile à effectuer que celle du chlorure. Avec l'*iodobenzène*, à 270°, le nickel est rapidement rendu inactif par l'iodure de nickel formé, que l'hydrogène ne réduit pas dans les conditions de l'expérience.

Hydrogénation par le nickel à hautes pressions

M. Ipatiew a effectué un certain nombre d'essais d'hydrogénation sous pression d'hydrogène, avec le nickel comme catalyseur.

L'appareil servant à ces expériences a été décrit (p. 17).

Benzène (75). — Le benzène chauffé à 255° avec du nickel, sous forte pression d'hydrogène, donne du cyclohexane pur. Si on élève la température à 300°, toujours en présence du nickel, le cyclohexane se décompose partie en hydrogène et benzène, partie en charbon et méthane.

Alcool méthylique. — Par chauffage de l'alcool méthylique sous haute pression d'hydrogène, avec le nickel réduit, on obtient du méthane et de l'eau.

Acétone (76). — L'acétone chauffé avec l'hydrogène sous pression, en présence de nickel, donne de l'alcool isopropylique. Mais la réaction ne suit cette marche que jusqu'à la température de 210-220°. Déjà vers 280° intervient la réaction inverse. A 300°, l'alcool isopropylique se dédouble en eau et carbures fondamentaux que l'hydrogène en excès conduit à leur maximum d'hydrogénation.

Aldéhyde isovalérique. — Cette aldéhyde est facilement réduite en alcool correspondant par l'hydrogène sous pression. L'état d'équilibre :



est atteint à 250°. Les produits liquides sont formés de l'alcool cherché et d'un peu d'aldéhyde; les gaz ne contiennent guère que de l'hydrogène.

En résumé, les aldéhydes et les acétones chauffés sous une forte pression d'hydrogène, en présence du nickel réduit, sont d'abord hydrogénés en alcools correspondants. La température s'élevant, la réaction inverse tend à se produire; de sorte que la formation d'alcool, après avoir passé par un maximum, tend à diminuer au profit de l'aldéhyde. Mais, en même temps, la température continuant à s'élever, les phénomènes se compliquent de la déshydratation d'une partie de l'alcool avec formation d'eau et de carbures éthyléniques qui sont eux-mêmes hydrogénés ou ramenés par décomposition en carbures les plus

simples. Ceci se traduit naturellement par une rapide augmentation de la pression.

Acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$ (28). — Fokin en opérant sous pression d'hydrogène a réussi à produire la réduction de l'acide oléique en présence de nickel.

Dans une expérience, 6 grammes d'acide oléique étaient mélangés à 4 grammes de nickel et chauffés sous pression d'hydrogène à 145-150° pendant 8 heures. Au bout de ce temps l'acide isolé fondait à 54°,5, indiquant la présence d'une assez forte proportion d'acide stéarique.

CHAPITRE V

Hydrogénation catalytique par le cobalt

La grande analogie chimique existant entre le cobalt et le nickel se remarque également entre les propriétés catalytiques hydrogénantes de ces deux métaux.

M. Sabatier et Senderens ont trouvé que, d'une façon générale, le cobalt peut produire toutes les hydrogénations catalytiques que produit le nickel, avec cette différence que le cobalt est toujours moins actif, agit à plus haute température et perd plus rapidement son activité.

L'oxyde de cobalt a besoin pour être réduit d'une température supérieure à celle nécessaire pour l'oxyde de nickel, en moyenne voisine de 400°.

Comme on le voit, comparé au nickel, son emploi ne comporte aucune espèce d'avantage.

Nous nous contenterons de résumer en quelques mots son action sur quelques groupes de composés les plus importants.

Carbures éthyléniques (77). — Son action est tout à fait comparable à celle du nickel, avec une activité moindre.

Carbures acétyléniques (78). — Avec l'acétylène, l'hydrogénation a lieu un peu moins rapidement qu'en présence du nickel; elle ne commence que vers 180° et conduit à l'éthane.

Carbures benzéniques (79). — Le cobalt, réduit de son oxyde au voisinage de 350° peut fixer 6 atomes d'hydrogène sur le benzène et ses homologues, mais son activité diminue rapidement.

Aldéhydes et acétones (80). — Les résultats se confondent avec ceux obtenus avec le nickel à la rapidité près : l'activité du cobalt paraît environ deux fois plus faible.

Nitrobenzène (81). — En vertu de sa moindre aptitude à hydrogéner le noyau aromatique, la proportion de bases hexahydrogénées obtenues dans la réduction du benzène est moins forte qu'avec le nickel. Conséquemment on obtient davantage d'aniline.

Oxyde de carbone (82). — La réduction en présence du cobalt ne commence que vers 270°; elle est rapide à 300° et conduit au méthane comme avec le nickel. Aux températures supérieures apparaît la dissociation de l'oxyde de carbone en charbon et anhydride carbonique.

Hydrogénation sous pression

D'après Fokin (28) l'acide oléique (8 gr.), chauffé à 150° pendant 5 heures avec 4 gr. de cobalt sous pression d'hydrogène, a été partiellement réduit. L'acide obtenu fondait à 23-24°, ce qui indique qu'il contenait une petite quantité d'acide stéarique.

CHAPITRE VI

Hydrogénation catalytique par le cuivre

Le cuivre semble avoir pour l'hydrogène une affinité moindre encore que celle du nickel.

Würtz, il est vrai, a pourtant signalé un hydrure, Cu^2H^2 ,

qu'il obtenait en chauffant très légèrement, une solution de sulfate de cuivre avec de l'acide hypophosphoreux. Mais Marcelin Berthelot a contesté la formule de ce corps, qui, d'après lui, contient toujours de l'eau, du soufre, du phosphore, de l'oxygène, et pourrait bien n'être qu'un phosphate cuivreux très basique. Dans tous les cas, ce composé qui se détruit à 68° ne peut nous intéresser.

Il n'en est plus de même d'un hydrure signalé par M. Leduc, bien différent de celui de Würtz et dont l'existence est révélée par l'absorption d'hydrogène par le cuivre réduit de son oxyde et chauffé au rouge sombre. L'absorption d'hydrogène dans ces conditions n'a pas été mesurée, mais elle a été démontrée avec certitude. Il est vraisemblable que cet hydrure doit jouer un rôle dans les réductions que nous allons étudier.

Les dispositions générales recommandées pour l'emploi de l'appareil à réduction catalytique par le nickel s'appliquent également au cuivre.

Ce métal présente, comme le nickel, l'avantage d'avoir un oxyde facilement réductible aux environs de 200°, de sorte que les oxydations produites par les rentrées d'air dans le tube à réaction n'ont aucune influence fâcheuse dans toutes les opérations effectuées au-dessus de cette température : l'oxyde formé étant immédiatement réduit par l'hydrogène.

Au total, le cuivre est un agent catalytique beaucoup moins actif que le nickel; mais ce n'est pas là un désavantage à proprement parler. Il doit, en effet, à cette propriété de réduire certains composés hydrogénés, et non d'autres, et dans un même composé, certaines liaisons éthyléniques à l'exclusion des autres. On tire parti de ce fait dans maintes circonstances, soit pour la préparation de dérivés incomplètement saturés d'hydrogène, soit pour un point de vue analytique, dans la séparation de divers carbures, comme nous le verrons plus loin.

Si le cuivre est moins actif que le nickel, comme catalyseur d'hydrogénation, il a, en revanche, l'avantage d'être plus résistant et d'être moins facilement influencé par

les impuretés présentes dans les réactifs et les produits employés.

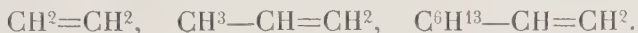
Il tire également de sa moindre activité un autre avantage, celui de produire à un moindre degré la dislocation des molécules. Ceci est précieux, dans certains cas, pour pouvoir accomplir des hydrogénations à une température où l'action réversible du nickel le rendrait inutilisable.

Comme pour le nickel, on peut préparer des variétés de cuivre réduit d'activité différente, suivant la température à laquelle se fait la réduction de l'oxyde. Ces variétés se distinguent par des différences d'état physique, appréciables à l'œil : le cuivre réduit à température peu élevée, en partant de l'hydrate cuivrique, est violacé et très léger ; si l'oxyde de cuivre a été réduit rapidement (avec incandescence) il est rouge et plus dense que le précédent.

L'étude de l'action catalytique hydrogénante du cuivre est tout entière l'œuvre de MM. Sabatier et Senderens et tous les résultats résumés ci-dessous sont tirés de leurs recherches (12).

Carbures éthyléniques (83). — Le cuivre accomplit l'hydrogénation régulière de l'éthylène, du propylène, de l'octène- α , mais seulement à partir de 180°; l'action est, du reste, moins rapide qu'avec le nickel.

Remarquons que les trois carbures en question ont leur liaison éthylénique en α :



Au contraire de ceux-ci, les carbures éthyléniques ayant leur liaison éthylénique en β , $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$, ne sont pas sensibles à l'action catalytique hydrogénante du cuivre, tout au moins entre 190 et 320°. Ni le triméthyléthylène, $(\text{CH}^3)^2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}^3$, ni l'hexène- β , $\text{C}^3\text{H}^7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$, n'ont fixé d'hydrogène dans ces conditions.

Il semble donc que le cuivre soit inapte à effectuer l'hydrogénation des liaisons éthyléniques autres que celles situées en α . C'est au moins ce qui résulte des expériences de MM. Sabatier et Senderens.

Quelques conséquences intéressantes dérivent de cette constatation.

1° Les noyaux aromatiques ne seront pas hydrogénés; c'est en effet ce que l'expérience confirme.

2° Le styrolène et le limonène qui possèdent des liaisons éthyléniques de diverses sortes, hydrogénés en présence du cuivre, fixeront de l'hydrogène uniquement sur leur liaison en α .

En effet, le styrolène, $C^6H^5-CH=CH^2$, est converti ainsi en éthylbenzène, $C^6H^5-CH^2-CH^3$, sans donner de dérivé hexahydrocyclique.



Le limonène, $CH^3-C^6H^8-\overset{\text{CH}^2}{\underset{\text{//}}{C}}-CH^3$, qui fixe 4 atomes d'hydrogène sous l'influence du nickel, n'en fixe que 2 sous l'action du cuivre, uniquement sur la liaison en α , et donne un composé, $C^{10}H^{18}$, isomère du menthène.

Une application analytique de cette propriété du cuivre a été faite par MM. Sabatier et Senderens à la séparation des carbures isomères, les butènes, que l'on obtient toujours à l'état de mélange en déshydratant l'alcool isobutylique.

Soit, en effet, un mélange de β -butène, $CH^3-CH=CH-CH^3$, et de α -butène, $CH^3-CH^2-CH=CH^2$. En hydrogérant ces deux carbures en présence du cuivre, au-dessous de 300°, seul le α -butène est hydrogéné et transformé en carbure saturé, le butane; le β -butène reste intact. Si l'on fait passer le mélange ainsi modifié dans de l'acide sulfurique, seul le β -butène sera absorbé, et on aura réalisé la séparation cherchée.

Carbures acétyléniques (84). — L'acétylène, mélangé d'un excès d'hydrogène, est réduit par le cuivre en carbure saturé, l'éthane. Il se forme en même temps une petite quantité de carbures éthyléniques supérieurs. Si la proportion d'acétylène s'accroît dans le mélange, la proportion d'éthane formé diminue et on voit apparaître des quantités importantes d'éthylène en même temps que des carbures liquides.

L'*œnanthylidène* (heptène- α), $C^5H^{11}-C\equiv CH$, fixe l'hydrogène, en présence du cuivre, à 200° et au-dessus; l'action est moins rapide qu'avec le nickel et donne surtout le carbure éthylénique avec des polymères de celui-ci, heptène- α , diheptène et triheptène.

L'hydrogénation du *phénylacétylène*, $C^6H^5-C\equiv CH$, effectuée entre 190 et 250° est assez complexe.

Elle donne principalement de l'éthylbenzène avec un peu de toluène et de styrolène. Ces composés liquides sont accompagnés d'un corps cristallisé fondant à 52°, le diphenylbutane, $C^6H^5-(C^2H^4)-C^6H^5$, qui forme la moitié du produit total, et dont cette opération constitue par conséquent un mode de préparation avantageux.

Aldéhydes et acétones (80). — L'infériorité du cuivre comparé au nickel s'accroît quand il s'agit d'effectuer l'hydrogénation des aldéhydes et surtout celle des acétones.

L'hydrogénation des aldéhydes, en présence du cuivre, ne s'effectue qu'au-dessus de 200°, à des températures où intervient déjà l'action catalytique déshydrogénante, inverse de la première.

Avec les acétones, les résultats sont encore moins bons.

Le cuivre ne convient donc pas, pratiquement, pour la préparation des alcools à partir des aldéhydes et des acétones.

Anhydrides d'acides (66). — Vers 200-210°, le cuivre peut, comme le nickel, provoquer l'hydrogénation des anhydrides d'acides. L'intensité de la réaction est moindre et la proportion relative des divers composés formés est différente. On trouve peu d'éther-sel, mais surtout un mélange d'acide et d'aldéhyde, ce qui s'explique par l'aptitude moindre du cuivre à produire l'hydrogénation de l'aldéhyde.

Oxydes de l'azote. — Les oxydes de l'azote sont réduits par l'hydrogène en présence du cuivre à partir de 80°. Les produits de la réaction sont tout à fait semblables à ceux obtenus avec le nickel (p. 68).

Carbures nitrés.—Le *nitrométhane*, $\text{CH}^3.\text{NO}^2$, n'est guère atteint par l'hydrogénation avant 300° ; la température favorable est voisine de 340° . Il se forme de la méthylamine, et un composé de celle-ci avec le nitrométhane, $\text{CH}^3.\text{NO}^2.\text{NH}^2.\text{CH}^3$.

Les résultats obtenus avec le *nitroéthane* sont comparables en tous points à ceux que fournit le nitrométhane.

Le *nitrobenzène*, $\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$ (85), subit aisément en présence du cuivre la réduction en aniline, $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$. En raison de son inaptitude à fixer l'hydrogène sur le noyau benzénique, le cuivre est ici le métal de choix, supérieur au nickel.

La réduction, qui commence vers 230° , s'effectue le mieux entre 300 et 400° . En présence d'un excès d'hydrogène, l'aniline est le seul produit condensé. Le rendement est intégral à 3 p. 100 près; cette perte provenant de la formation de matières goudroneuses pendant la volatilisation du nitrobenzène.

Avec une quantité insuffisante d'hydrogène, l'aniline contient une certaine proportion d'azobenzène ou de nitrobenzène.

Comme le gaz à l'eau (mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone) et le gaz de houille, débarrassé d'hydrogène sulfuré, peuvent être employés à la place d'hydrogène pur pour effectuer cette réduction, et que, d'autre part, le cuivre peut servir très longtemps sans perdre son activité, il y a là un procédé applicable à l'industrie de la fabrication de l'aniline.

Les nitrotoluènes et la naphthaline α -nitrée fournissent également de bons rendements en amines correspondantes, par l'emploi du cuivre comme catalyseur hydrogénant.

Oxydes du carbone. — L'oxyde de carbone, CO , n'est pas réduit par l'hydrogène en présence du cuivre, au-dessous de 450° .

Le gaz carbonique, vers 400° , est ramené à l'état d'oxyde de carbone. Il ne se forme pas de méthane.

CHAPITRE VII

Hydrogénation catalytique par le fer

Le fer, étudié par MM. Sabatier et Senderens (12), au point de vue de son pouvoir catalyseur hydrogénant, comparativement au nickel, s'est montré dans tous les cas beaucoup moins actif que ce dernier.

A ce désavantage s'en joint un autre, la lenteur de la réduction de son oxyde. Il en résulterait que les oxydations, qui peuvent se produire accidentellement au cours des opérations, resteraient définitives, l'oxyde n'étant pas pratiquement réductible aux températures généralement employées pour les hydrogénations, de sorte que cette cause d'inactivité du métal viendrait s'ajouter à celles qui sont communes à tous les métaux.

Carbures. — La saturation de l'éthylène (77) par l'hydrogène peut être effectuée en présence du fer comme catalyseur, mais beaucoup moins facilement qu'avec le nickel et le cobalt. Il n'y a aucune combinaison à froid; la réaction ne commence qu'au-dessus de 180°.

Avec l'acétylène (86), l'hydrogénation ne commence également pas au-dessous de 180°, et elle donne lieu à des produits très complexes. Les gaz sont formés d'un grand excès d'hydrogène inutilisé, d'éthane et d'éthylène; on recueille de plus une certaine quantité de liquides jaunâtres ou bruns, bouillant de 40 à 250°. Ils sont formés de carbures éthyléniques supérieurs, solubles dans l'acide sulfurique qu'ils colorent en rouge foncé, d'un peu de benzine et de carbures aromatiques homologues avec une faible proportion de carbures forméniques supérieurs inattaquables à froid par l'acide nitrique.

Les *dérivés benzéniques* (carbures, phénols, etc.) ne sont pas hydrogénables sur le noyau en présence du fer comme catalyseur.

Le fer très pyrophorique, obtenu par réduction prolongée de l'oxyde à 450°, peut réduire le *nitrobenzène* (85), en présence d'un excès d'hydrogène. Comme il est inapte à hydrogéner le noyau aromatique, il se produit seulement de l'aniline.

Les *oxydes du carbone*, CO et CO², au-dessous de 450° ne sont pas réductibles par l'hydrogène en présence du fer.

Hydrogénation sous hautes pressions d'hydrogène

Dans les expériences de réduction sous pression d'hydrogène en présence du fer, M. Ipatiew utilise comme catalyseur uniquement la paroi interne du tube de fer de son appareil.

Il a étudié ainsi la transformation des aldéhydes et des acétones en alcool.

Acétone (75).—L'acétone, chauffée seule dans un tube de fer à 400°, ne subit à peu près aucun changement; vers 420°, elle est partiellement décomposée en eau et un corps huileux insoluble dans l'eau.

Mais sous une pression de 100 atmosphères d'hydrogène, elle est réduite partiellement en alcool isopropylique, environ 25 p. 100 à 400°. La réaction est réversible; à cette température, l'alcool isopropylique subissant lui-même, en présence du fer, la réaction inverse.

Nous donnons ci-dessous un tableau qui permet de se rendre compte de la façon dont opère M. Ipatiew dans l'étude de ses réactions sous pression, et en particulier de la marche de la réaction avec l'acétone.

Du reste, ces tableaux, fort intéressants à un point de vue général, ne nous renseignent que très imparfaitement sur le point principal de notre étude, savoir sur la proportion d'alcool isopropylique formé. Aussi ne nous

astreindrons-nous pas à les reproduire tous et à les discuter.

CATALYSEUR	TEMPÉRATURE	PRESSION INITIALE D'HYDROGÈNE EN ATM.	PRESSION MAXIMA	PRESSION APRÈS REFROIDISSEMENT	TEMPS EN HEURES	VOLUME EN LITRES DU MÉLANGE GAZEUX	ANALYSE DES GAZ P. 100				
							CO ₂	C ⁿ H ²ⁿ	CO	H ²	C ⁿ H ²ⁿ⁺²
Fer...	420°	0	102	4	24	1	1.6	2	37	18.8	36.8
Fer...	400°	0	70	1	24	0.2	—	—	—	—	—
Fer...	445°	100	248	50	20	14.3	6	1.6	—	16.6	67
Fer...	400°	101	241	59	19	13.2	1.2	0.5	1.8	79.6	16.2
Fer ré- duit...	410°	100	270	59	23	14.8	1.4	10.8	3.6	60.8	23.6
Fer...	400°	103	272	70	20	17.3	0.4	—	2.8	78.8	14.4
Fer...	400°	58	187	17	24	2.4	0.8	1.6	8.8	79	9.5

Action catalytique du fer à haute température sur l'acétone en présence ou non d'hydrogène fortement comprimé.

Aldéhyde isobutyrique, $(\text{CH}^3)^2=\text{CH}-\text{CHO}$ (75). — Sans hydrogène, à la température de 400° dans un tube en fer, l'aldéhyde isobutyrique forme une importante quantité de produits de condensation de l'isobutylène. En présence d'hydrogène, sous la pression de 100 atm., elle est surtout transformée en alcool isobutylique (75 p. 100); il se forme en outre quelques produits de condensation de l'isobutylène dérivant de la déshydratation de l'alcool isobutylique.

En présence du cuivre, aucune addition d'hydrogène n'a lieu à 400°.

Aldéhyde isovalérique, $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}$ (75). — La réaction est la même; on obtient l'alcool isoamylique et un peu d'amyène.

Aldéhyde benzylique, $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHO}$ (87). — L'aldéhyde

benzylique étant chauffée 12 heures à 280°, sous pression de 100 atm. d'hydrogène, dans un tube en fer, donne de l'eau, du toluène, du dibenzyle en quantité importante, et, en plus, des produits résineux et de l'aldéhyde non transformée.

M. Ipatiew explique ces résultats en supposant qu'il y a eu d'abord réduction en alcool benzylique; celui-ci a été partiellement réduit en toluène, tandis qu'une autre partie donnait par déshydratation de l'éther-oxyde benzylique $C^6H^5.CH^2O.CH^2.C^6H^5$. Enfin ce dernier a été à son tour réduit en toluène d'une part et dibenzyle d'autre part.

Pour vérifier cette hypothèse, M. Ipatiew a soumis l'alcool benzylique directement à l'action de l'hydrogène sous pression, en présence du fer.

Alcool benzylique (87).—Cet alcool (50 gr.) chauffé 10 heures à 350-360°, sous 96 atm. d'hydrogène, a donné 8 gr. d'eau, 37 gr. de toluène et un peu de benzaldéhyde, de dibenzyle et de petites quantités d'alcool benzylique non transformé.

CHAPITRE VIII

Hydrogénation catalytique par les oxydes métalliques

Peu d'oxydes métalliques se sont montrés jusqu'ici susceptibles de jouer le rôle de catalyseurs d'hydrogénation. Beaucoup en effet sont réductibles par l'hydrogène et c'est alors le métal qui intervient avec ses propriétés propres; d'autre part, l'expérience a appris que ceux qui sont irréductibles aux températures utilisées pour l'hydrogénation sont plutôt aptes à la réaction inverse ou encore aux réac-

tions de déshydratation. C'est ce qui résulte en particulier des recherches de MM. Sabatier et Mailhe (88).

Cependant, dans le cas où, en raison de conditions spéciales, l'oxyde, réduit par le courant d'hydrogène, peut se réoxyder de manière à se régénérer continuellement, on comprend que des réactions d'hydrogénation puissent être réalisées par son intermédiaire. Peut-être, d'ailleurs, est-ce au métal mis en liberté dans un premier temps (réduction par l'hydrogène) qu'il faut rapporter la catalyse hydrogénante. Mais l'action d'oxydation et de réduction continue de l'oxyde, c'est-à-dire au total, la combustion d'une partie de l'hydrogène, peut apporter une énergie utile à la réaction concomitante d'hydrogénation. Dans le cas où l'opération se fait en vases clos, en présence d'une quantité limitée d'oxygène, et où, par conséquent c'est la même quantité d'eau qui se décompose pour oxyder le métal et se reforme incessamment par suite de la réduction de l'oxyde, cette énergie auxiliaire ne peut plus être invoquée, mais on peut encore expliquer l'action favorable de l'oxyde, en admettant que ces réductions et oxydations alternatives fournissent un métal constamment à l'état naissant et conséquemment particulièrement apte aux réactions catalysantes.

Nous trouverons un exemple du premier cas dans les essais tentés pour la formation de l'ammoniaque à partir de ses éléments sous l'influence de l'oxyde ferrique comme catalyseur (Brunel et Woogg, Woltereck), et de nombreux exemples du second cas dans les synthèses par hydrogénation sous de hautes pressions d'hydrogène, effectuées par M. Ipatiew à l'aide de l'oxyde de nickel.

Formation d'ammoniaque par hydrogénation catalytique. — En 1842, Reiset, en faisant passer un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote sur du peroxyde de fer légèrement chauffé, a constaté un dégagement abondant d'ammoniaque en même temps que l'oxyde de fer était porté à l'incandescence (89).

La quantité d'ammoniaque formée était considérable,

si bien que Reiset a pu, avec 10 gr. de peroxyde de fer, obtenir, en une heure, assez d'ammoniaque pour saturer 25 gr. d'acide chlorhydrique fumant du commerce.

Il a observé une action analogue avec des oxydes de zinc, d'étain, de cuivre.

Mais la formation d'ammoniaque par hydrogénation directe de l'azote, beaucoup plus intéressante, est aussi beaucoup plus difficile à réaliser.

Elle a été tentée, d'une part, par M. Woltereck (90) et, d'autre part, par MM. Brunel et Woogg (91) à l'aide de catalyseurs variés. C'est l'oxyde ferrique qui paraît avoir donné à M. Woltereck les meilleurs résultats; tandis que MM. Brunel et Woogg ont réussi le mieux avec l'oxyde de nickel.

Les auteurs font remarquer que l'action de l'oxygène paraît indispensable au processus de la combinaison de l'hydrogène et de l'azote. C'est ainsi que MM. Brunel et Woogg, en faisant passer un mélange d'azote et d'hydrogène sur de l'oxyde de nickel à 180-200°, n'ont obtenu qu'une formation d'ammoniaque très faible et *fugitive* (cessant probablement avec la réduction de l'oxyde), et ils n'obtiennent une formation toujours peu abondante, mais cependant continue, qu'en remplaçant l'azote par l'air. L'énergie dégagée dans l'oxydation du métal intervient donc dans la réaction.

Il en est de même dans les expériences de M. Woltereck, qui obtient surtout de l'ammoniaque grâce à l'énergie auxiliaire de la combustion de substances carbonées.

Hydrogénation catalytique par l'oxyde de nickel Ni^2O^3 sous pression d'hydrogène

Nous avons déjà dit que M. Ipatiew, ayant constaté la réversibilité de la décomposition des alcools en aldéhyde et hydrogène, effectuée en vases clos, a songé à utiliser les hautes pressions d'hydrogène pour la transformation inverse des aldéhydes en alcools, et, d'une façon générale, l'hydrogénation des composés non saturés.

Les résultats qu'ont fourni, par cette méthode, les catalyseurs, fer et nickel, ont déjà été exposés; ceux que M. Ipatiew a obtenus avec l'oxyde de nickel sont beaucoup plus remarquables, et sont à mettre en parallèle avec ceux réalisés dans le dispositif de MM. Sabatier et Senderens; souvent même l'hydrogénation est poussée plus loin.

L'appareil est celui qui a été décrit (p. 17).

Le mode opératoire est le suivant :

On introduit dans le tube de l'appareil 25 gr. du composé à hydrogéner, puis, 2 gr. d'oxyde de nickel; on comprime ensuite de l'hydrogène jusqu'à une pression de 100 à 120 atmosphères.

On chauffe jusqu'à une température déterminée, variable avec chaque composé, et maintenue jusqu'à ce que la pression ne varie plus à la température choisie.

Après refroidissement, il ne reste plus qu'à recueillir le produit obtenu et à lui faire subir les purifications nécessaires.

La quantité d'oxyde de nickel a été fixée à 2 gr. après divers essais comparatifs pour les quantités de substances indiquées ci-dessus. Lorsque cette quantité est 20 fois plus petite, la réduction demande trois fois plus de temps, avec une quantité 200 fois plus petite, elle est pratiquement nulle.

L'emploi de l'oxydure de nickel NiO donne de moins bons résultats que celui de l'oxyde, supérieurs cependant à ceux obtenus avec le nickel réduit.

L'oxyde de nickel qui a servi à effectuer une hydrogénation, dans les conditions que nous avons dites, malgré la faible proportion employée et la grande quantité d'hydrogène en présence, n'est que faiblement réduit à la fin d'une opération.

Ainsi un oxyde qui titrait 70,18 p. 100 en métal avant l'opération, titrait à la fin, après lavages à l'éther et dessiccation, 74,66 p. 100 (92).

M. Ipatiew a pu faire servir cet oxyde à une nouvelle hydrogénation qui a donné de bons résultats; toutefois une

troisième opération avec le même oxyde n'a pas produit d'hydrogénation.

M. Ipatiew a hydrogéné par cette méthode de nombreux composés appartenant pour la plupart aux séries cycliques; nous résumons ci-dessous les résultats obtenus.

Benzène, C^6H^6 . — Le benzène est transformé complètement et sans réaction accessoire en cyclohexane, C^6H^{12} , après une heure et demie de chauffage à 250° (92).

Si la température est portée à 290° , le cyclohexane est alors dédoublé en hydrogène et benzène et ce dernier subit en outre une décomposition plus profonde avec dépôt de charbon et formation de méthane.

Diphényle, $C^6H^5-C^6H^5$ (92). — L'hydrogénation complète du diphényle se fait très aisément et conduit au dicyclohexyle pur, $C^{12}H^{24}$, bouillant à $240-241^\circ$.

Par le procédé de MM. Sabatier et Senderens, M. Eykman avait obtenu l'hydrogénation d'un seul noyau (v. p. 50).

Dibenzyle, $C^6H^4-CH^2-CH^2-C^6H^4$ (92). — Même résultat avec le dibenzyle qui fournit le dicyclohexyléthane, $C^{14}H^{30}$, $CH^2-CH^2-C^6H^{11}$, liqueur d'odeur agréable bouillant à $274-275^\circ$.

Naphtalène, $C^{10}H^8$ (92). — Dans une première hydrogénation, le naphtalène a fixé 4 atomes d'hydrogène et a donné un tétrahydrure, $C^{10}H^{12}$, bouillant à $208-212^\circ$. Ce dernier, soumis à plusieurs hydrogénations successives, a été transformé en décahydrure, $C^{10}H^{18}$.

Anthracène, $C^{14}H^{10}$. — Par des hydrogénations successives, MM. Ipatiew et Jakowlew (93) ont réussi à préparer plusieurs hydrures d'anthracène dont quelques-uns ont déjà été obtenus par M. Godchot (v. p. 50) avec la méthode de MM. Sabatier et Senderens.

Une première hydrogénation a été effectuée avec 25 gr. d'anthracène, 2 gr. d'oxyde de nickel chauffés 10 à 15 heures à $260-270^\circ$ sous une pression initiale d'hydrogène de 100 à 125 atmosphères. Le chauffage a été prolongé

jusqu'à ce que la pression se maintienne à peu près constante. Le produit obtenu est solide; il fond de 88 à 105°. Par cristallisations, on obtient le tétrahydroanthracène, $C^{14}H^{14}$, fondant à 103-105° (M. Godchot indique 89°).

Une deuxième hydrogénation a été faite en partant du produit brut de la première, constitué presque totalement par le tétrahydrure. La réaction conduite de la même façon a donné un composé cristallisé fondant à 73-74°, répondant à la formule d'un décahydroanthracène, $C^{14}H^{20}$.

Enfin par une troisième hydrogénation portant sur le décahydroanthracène, les auteurs ont obtenu un produit liquide, dont une partie cristallise et fond à 88-89°, tandis que le résidu se solidifie à — 3°. Le corps fondant à 88-89° est le perhydroanthracène, $C^{14}H^{24}$.

Dans ces diverses hydrogénations de l'anthracène et de ses hydrures, les rendements ne sont pas théoriques, comme dans l'hydrogénation des carbures précédents, car une partie est détruite avec formation de charbon et de méthane.

Phénanthrène, $C^{14}H^{10}$. — MM. Ipatiew et Rakitin (93) ont effectué l'hydrogénation du phénanthrène en opérant comme il est indiqué ci-dessus pour l'anthracène.

Une première opération, effectuée sur le phénanthrène (25 gr.), à 320°, pendant 17 heures, avec une pression initiale de 100 atm. d'hydrogène, a donné un mélange de dihydrure, $C^{14}H^{12}$, et de tétrahydrure, $C^{14}H^{14}$, mélange bouillant à 310-318°.

Une deuxième opération, effectuée sur le produit de la première, à 360°, 17 heures, pression initiale de 100 atm. d'hydrogène, a donné l'octohydrure, $C^{14}H^{18}$, bouillant à 290-300°.

Enfin une troisième opération, effectuée sur le produit de la seconde, à 370°, 12 heures, pression initiale 100 atm. d'hydrogène, a donné le perhydrure, $C^{14}H^{24}$, bouillant à 270-276°, on peut chauffer jusqu'à 400° sans observer ni dépôt de charbon, ni formation de méthane.

Avec la méthode de MM. Sabatier et Senderens, M. Breteau

avait obtenu l'hexahydrure et l'octohydrure, et MM. Schmidt et Mezger n'ont pu dépasser le dihydrure (v. p. 51).

Phénol, C^6H^6 (92). — Le phénol donne aisément le cyclohexanol.

Alcool paraxylénique, $C^6H^4(CH^2OH)^2$. — Ce composé est réduit en p. xylène, même en opérant à température peu élevée (94).

Naphtols α et β , $C^{10}H^8O$ (92). — L'hydrogénation de l' α -naphtol, $C^{10}H^{18}O$, fournit une petite quantité de α -décahydronaphtol fondant à 57-59°. Résultats analogues avec le β -naphtol dont le principal produit d'hydrogénation est le β -décahydronaphtol fondant à 99-100° (a).

Oxyde de phényle, $C^6H^5.O.C^6H^5$ (92). — Le chauffage pendant 10 à 12 heures, à 230°, sous pression initiale de 100 atm. d'hydrogène, a donné un mélange de cyclohexane, de cyclohexanol et une petite quantité d'oxyde de cyclohexyle, $C^6H^{11}-O-C^6H^{11}$.

Aniline, $C^6H^5.NH^2$ (95). — Chauffage 40 à 50 heures, à 220-220°. On obtient 40 p. 50 à 100 de cyclohexylamine, $C^6H^{11}.NH^2$, et 10 p. 100 de dicyclohexylamine, $(C^6H^{11})^2NH$, et de cyclohexylaniline, $C^6H^5.NH.C^6H^{11}$.

Diphénylamine, $(C^6H^5)^2NH$ (95). — Traitée dans les mêmes conditions que l'aniline, la diphénylamine est transformée en dicyclohexylamine, $(C^6H^{11})^2NH$, avec un peu de cyclohexylamine, $C^6H^{11}.NH^2$.

Quinoléine, C^9H^7N (95). — On produit l'hydrogénation complète de la quinoléine en 10 à 12 heures à 240°; la décahydroquinoléine, $C^9H^{17}N$, obtenue fond à 45°,5. Par une action moins prolongée, on obtient la tétrahydroquinoléine, $C^6H^4-C^4H^6.NH$.

Acétone, $CH^3.CO.CH^3$ (92). — La transformation de l'acétone en alcool isopropylique s'effectue avec la plus grande facilité et avec de très bons rendements.

(a) M. Leroux a préparé un β -décahydronaphtol fondant à 75° (C. R. Ac. des sciences, t. CXL, p. 590, 1905).

Benzophénone, $C^6H^5.CO.C^6H^5$ (92). — L'hydrogénation de la benzophénone fournit le diphénylméthane, $C^6H^5-CH^2-C^6H^5$, comme avec le procédé de MM. Sabatier et Senderens.

Les résultats, obtenus par l'hydrogénation sous pression en présence de l'oxyde de nickel, qui viennent d'être signalés, diffèrent peu généralement de ceux que fournit la méthode de MM. Sabatier et Senderens. Mais avec les acides aromatiques les deux méthodes fournissent des résultats fort différents.

Tandis que la méthode des savants français ne permet pas l'hydrogénation du noyau des acides aromatiques, celle de M. Ipatiew conduit au but avec la plus grande facilité.

Acide benzoïque, $C^6H^5-CO^2H$ (92). — On emploie pour l'hydrogénation, non pas l'acide libre, mais un sel de cet acide, et l'expérience a montré que le sel de sodium donnait des rendements bien meilleurs que le sel de potassium.

L'opération est conduite suivant la méthode générale indiquée plus haut. Le chauffage effectué à 300° dure environ 9 heures.

Le produit de la réaction est presque uniquement l'acide hexahydrobenzoïque, $C^6H^{11}.CO^2H$. Quand on emploie le sel de potassium, on trouve un mélange d'acide benzoïque et d'acide hexahydrobenzoïque.

Ether éthylphtalique, $C^6H^4(CO^2C^2H^5)^2$ (92). — Les résultats obtenus avec cet éther ont été différents de ceux qu'a fourni le phtalate de potassium.

On a observé la formation d'un peu de gaz carbonique et de méthane. Les produits solides étaient formés d'acide o-toluylique $CH^3.C^6H^4.CO^2H$, d'acide phtalique sans quantité appréciable d'éther hexahydrophthalique.

A 325° , il s'est formé en outre un peu d'éther benzoïque.

Acide phtalique, $C^6H^4(CO^2H)^2$ (92). — A 20 gr. de phtalate de potassium, on ajoute 2 à 3 gr. d'oxyde de nickel,

sous une pression initiale de 100 atm. d'hydrogène. Après un chauffage de 9 heures à 300°, la pression après refroidissement est tombée à 23 atm.; la quantité d'hydrogène absorbée correspond à une hydrogénation presque complète du noyau aromatique.

Le principal produit est l'acide trans-hexahydrophtalique, $C^6H^{10}(CO^2H)^2$.

Si, au lieu du sel de potassium de l'acide phtalique, on emploie l'acide libre, le produit de la réaction contient beaucoup d'acide benzoïque même lorsque la température n'a pas dépassé 250°.

Enfin pour bien s'assurer du rôle efficace de l'oxyde de nickel et de la pression, MM. Ipatiew et Philipow ont fait, d'une part, une opération sans nickel et n'ont pas obtenu trace d'acide hexahydrophtalique; d'autre part, ils ont fait passer l'hydrogène à la pression ordinaire entre 300 et 350° pendant 8 à 10 heures sur le phtalate de potassium, et l'insuccès a été aussi complet.

Lorsqu'on examine les résultats obtenus par la méthode de M. Ipatiew avec l'oxyde de nickel sous de très hautes pressions d'hydrogène, on est frappé de la richesse des résultats obtenus. La puissance d'hydrogénation apparaît plus considérable que dans le procédé de MM. Sabatier et Senderens : nombre de composés incomplètement hydrogénés avec ce dernier procédé ont pu atteindre leur maximum d'hydrogénation, tels sont le diphényle, l'anthracène, le phénanthrène, etc. Des composés qui n'avaient pu être hydrogénés, peu ou beaucoup, par la méthode des savants français, comme les acides benzoïque et phtalique, ont pu aisément saturer d'hydrogène leur noyau benzénique.

Ce qui augmente beaucoup l'intérêt de cette méthode, c'est qu'elle paraît absolument générale et applicable à tous les composés chimiques sans distinction. Plus n'est besoin de réduire en vapeur le composé à hydrogéner et c'est là un avantage dont il est inutile de démontrer l'importance.

Quelle que soit la température à laquelle on chauffe, on

n'a pas à craindre de fuites ni de rentrées d'air; la surveillance de l'appareil est aussi simple que possible et bien moins délicate que celle de MM. Sabatier et Senderens. Enfin, grâce à l'énorme pression d'hydrogène sous laquelle on opère, il est à penser que les décompositions avec mise en liberté d'hydrogène seront considérablement retardées.

Un point qui n'est pas élucidé dans les expériences de M. Ipatiew, c'est l'action sur l'oxyde de nickel des poisons du catalyseur : chlore, soufre, etc. Sont-ils aussi dangereux avec l'oxyde de nickel sous haute pression d'hydrogène, qu'avec le nickel à la pression ordinaire? Ces matières goudronneuses, ces produits condensés que signalent MM. Sabatier et Senderens dans un grand nombre de leurs expériences, et qui mettent obstacle au contact du nickel avec la substance à hydrogéner, se produisent-elles également dans la méthode de M. Ipatiew et ont-elles le même rôle nuisible? Nous n'avons pas trouvé dans les travaux du savant russe d'indication à cet égard. Mais le fait que l'oxyde de nickel est continuellement en contact avec la substance à hydrogéner ou avec les produits de la réaction, qui certainement ne sont pas toujours volatils aux températures où l'on opère, prouve, tout au moins, que l'oxyde de nickel n'est pas gêné dans son action catalysante dans des conditions où le nickel, à la pression ordinaire, est devenu inactif.

CHAPITRE IX

Hydrogénation catalytique par les ferments

Les hydrogénations catalytiques par les ferments devraient être étudiées à cette place; mais s'il est vrai que des actions réductrices, de nature diastasique ont été constatées chez les êtres vivants, animaux et végétaux, cela ne suffit point pour affirmer l'existence de véritables

hydrogénases, c'est-à-dire de ferments comparables aux *oxydases*, susceptibles par conséquent d'activer l'hydrogène moléculaire et de le fixer sur des molécules incomplètes.

En 1888, M. de Rey-Pailhade (97) a annoncé que la levure de bière essorée et traitée par l'alcool abandonnait à ce dissolvant (ramené au titre de 45° par dilution avec l'eau contenue dans la levure) une substance organique qui additionnée de soufre pouvait produire, à une température de 40 à 45°, un dégagement faible, mais manifeste, d'hydrogène sulfuré.

Déjà Dumas, en 1874, avait montré que, lorsqu'on ajoute du soufre à une fermentation alcoolique en activité, il y avait formation d'hydrogène sulfuré. Mais d'après les expériences de M. de Rey-Pailhade, la production d'hydrogène sulfuré n'est pas nécessairement une manifestation de l'acte vital de la levure, elle peut être accomplie par un principe soluble dans l'eau.

M. de Rey-Pailhade en conclut qu'il a affaire à un ferment soluble hydrogénant, à une hydrogénase, et il lui donne le nom spécial de *philothion*.

Depuis, la présence du philothion a été signalée par M. de Rey-Pailhade et d'autres chimistes dans divers tissus animaux et végétaux; mais les expériences de ces divers savants n'ont apporté aucun fait nouveau de nature à confirmer l'existence de véritables hydrogénases.

Il y a plus, la nature diastasique du philothion a été contestée par MM. Abelous et Ribaut (98) qui ont montré :

1° Que les extraits de levure portés quelques instants à 100° conservent la propriété de produire de l'hydrogène sulfuré, après addition de soufre.

2° Qu'on peut même porter les extraits à 120-130°, le résultat est le même.

3° Que contrairement aux ferments solubles connus, le philothion ne présente pas de maximum d'activité à une température déterminée.

Nous ajouterons que, quand même la nature diastasique du philothion ne serait pas contestée, cela ne suffirait pas à nous faire accepter cette substance comme une hydro-

génase vraie. Nous ne considérons comme telles que les diastases susceptibles d'activer l'hydrogène pris à l'état libre. Or, aucune expérience prouvant l'existence de diastases douées de cette propriété n'a été publiée jusqu'ici; nous n'avons donc pas à nous en occuper plus longtemps.

DEUXIÈME PARTIE

DÉSHYDROGÉNATION CATALYTIQUE

CHAPITRE PREMIER

La déshydrogénation catalytique, ainsi que la déshydratation que nous étudierons dans une autre partie, est liée intimement au phénomène de la pyrogénéation.

Si, en effet, elle peut se produire, sous l'action de certains catalyseurs, à des températures relativement basses (moins de 400°); avec d'autres, il faut atteindre le rouge. Et, dès lors, il devient très difficile de distinguer la part qui revient à la pyrogénéation de celle qu'il faut attribuer à l'influence du catalyseur. Cela est d'autant plus difficile qu'un autre facteur peut entrer en jeu : l'influence de la substance dont est faite la paroi du vase où l'on opère.

Mais nous ne nous arrêterons pas aux distinctions trop subtiles et nous négligerons volontairement les cas où l'action catalytique ne sera pas nettement évidente.

L'étude de la pyrogénéation des composés organiques est très ancienne, mais elle ne se traduit le plus souvent que par des faits isolés et sans portée générale. Il y a longtemps également que l'on a remarqué que divers corps sont susceptibles, sans subir de changement appréciable, de faciliter la décomposition pyrogénée de certaines substances en abaissant la température où commence la décomposition.

En 1821, Dulong et Thénard (6) ont observé « que le

fer, le cuivre, l'or, l'argent, le platine ont la propriété de décomposer l'ammoniaque à une certaine température, sans absorber aucun des principes de cet alcali et que *cette propriété paraissait inépuisable*. Le fer la possède à un plus haut degré que le cuivre, et le cuivre plus que l'argent, l'or et le platine à égalité de surface.

« Dix grammes de fer en fil suffisent pour décomposer, à quelques centièmes près, un courant de gaz ammoniac assez rapide et soutenu 8 à 10 heures, sans que la température dépasse le terme auquel l'ammoniacque résiste complètement. Une quantité triple de platine en fil, de la même grosseur, ne produit pas à beaucoup près un semblable effet, même à une température plus élevée. »

Cette citation nous montre un exemple typique de déshydrogénation catalytique.

Langlois (1841) (99) trouve que le charbon peut également décomposer l'ammoniacque au rouge en dégageant de l'hydrogène. Mais ici, il y a en outre formation de cyanhydrate d'ammoniacque.

Marcelin Berthelot (1866) dans sa magistrale étude sur la pyrogénéation des carbures d'hydrogène observe l'action dissociante du charbon sur l'acétylène.

Coquillon (1877) montre (100) que le palladium au rouge blanc favorise la dissociation de l'éthylène et du formène en hydrogène et charbon. Citons encore l'observation de M. Trillat (101) d'après laquelle l'alcool méthylique peut, au contact d'une spirale de platine portée au rouge, être partiellement transformé en formaldéhyde en l'absence d'oxygène.

Or, bien qu'on connût l'action de divers corps agissant catalytiquement pour abaisser la température de décomposition des composés organiques, il ne semble pas qu'on ait jamais cherché à l'utiliser pour produire d'une façon régulière des déshydrogénations.

C'est à MM. Sabatier et Senderens (1899) que l'on doit la première étude d'ensemble sur l'application des propriétés catalytiques des métaux à la déshydrogénation de certains composés organiques.

Au cours de leurs recherches sur l'hydrogénation catalytique par les métaux résumées plus haut (p. 44), ces savants avaient remarqué que, dans l'hydrogénation des composés incomplets : carbures non saturés, aldéhydes, etc., la réduction hydrogénante, effectuée sur le nickel, sur le cuivre, etc., était souvent limitée par le phénomène inverse, la déshydrogénation, lequel prenait de plus en plus d'importance à mesure qu'on élevait davantage la température. Ils eurent alors idée d'étudier en particulier ce phénomène de déshydrogénation. Leur étude porta principalement sur les carbures et les alcools.

Parmi les intéressants résultats obtenus, il convient de signaler surtout ceux que fournit le cuivre agissant comme catalyseur de déshydrogénation des alcools primaires et secondaires ; l'action qui est extrêmement régulière et s'effectue très aisément conduit à un mode avantageux de préparation des aldéhydes et des acétones, devenu surtout pratique grâce à l'ingénieux appareil de M. Bouveault.

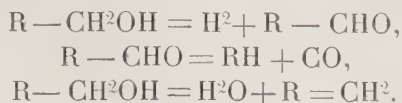
Dans les mêmes temps M. Ipatiew, de son côté, poursuivait l'étude de la pyrogénéation des alcools et de l'influence, sur la marche du phénomène, des substances employées comme parois du tube à réaction.

Parmi les substances qu'il trouva comme favorisantes, c'est-à-dire abaissant la température de la décomposition des alcools, il faut citer surtout le fer, le zinc et le laiton (à cause du zinc qu'il contient). Contrairement aux résultats trouvés par MM. Sabatier et Senderens, le cuivre ne peut produire qu'un effet presque nul.

M. Ipatiew opérait à des températures très élevées, comprises entre 600 et 800°, et, dans de telles conditions, l'influence propre de la pyrogénéation doit être très notable.

Pourtant avec le zinc, le laiton et le fer, il obtient des résultats qui se rapprochent de ceux de MM. Sabatier et Senderens avec le cuivre ; c'est-à-dire que ces métaux décomposent les alcools en hydrogène et aldéhyde. Mais dans aucun cas, cette réaction ne se produit seule ; elle est toujours accompagnée, pour une partie plus ou moins importante, de la déshydratation d'une partie de l'alcool

et aussi de la décomposition d'une partie de l'aldéhyde. Les trois réactions suivantes s'observent presque toujours :



Quant à la différence si surprenante entre l'action du cuivre dans les expériences de M. Ipatiew et celles de MM. Sabatier et Senderens, on ne peut guère l'expliquer que par l'état du métal dans les deux cas : le cuivre de M. Ipatiew est le cuivre massif qui forme le tube à réaction, tandis que celui de MM. Sabatier et Senderens est le cuivre réduit de son oxyde et par conséquent dans un état de division très grand.

Principaux catalyseurs déshydrogénants. — Les métaux sont les catalyseurs déshydrogénants par excellence.

Comme on peut le penser, *a priori*, c'est sous forme très divisée, tels qu'on les obtient par réduction de leurs oxydes, qu'ils se montrent le plus actifs. Mais les métaux en limaille possèdent aussi une certaine activité; toutefois leur énergie est moindre et ne s'exerce qu'à température plus élevée. M. Senderens (102) en opérant avec l'alcool éthylique a observé que la déshydrogénation commence, avec la limaille de fer, à 320°; avec la limaille d'acier, vers 465°; avec le fer en frisure, au-dessus de 400°; avec la limaille de fer porphyrisée, à 300°; avec le cadmium en poudre, à 295°; avec le nickel en limaille grossière, à 300°; avec la limaille de laiton, à 330°; avec la limaille de cuivre, à 440°; avec le ferromanganèse, à 330°; tandis qu'avec le cuivre réduit la déshydrogénation commence déjà à 200°.

Avec les métaux à l'état compact, l'étendue de la surface active étant réduite au minimum, l'énergie catalysante est fortement diminuée (expériences de M. Ipatiew).

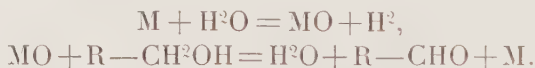
Mais outre les métaux, il existe un très grand nombre de composés de composition diverse qui peuvent jouer, avec un succès plus ou moins grand, le rôle de catalyseurs déshydrogénants vis-à-vis des alcools; nous citerons parmi

eux : un certain nombre d'oxydes métalliques, diverses variétés de charbon, le phosphore rouge, etc. Ces catalyseurs sont beaucoup moins intéressants que les métaux ; nous en parlerons brièvement. Certains d'entre eux même ne sont déshydrogénants qu'exceptionnellement ; leur principal rôle catalyseur est celui de déshydratants et ce n'est que dans des conditions spéciales, notamment après avoir subi longtemps l'action d'une température élevée, qu'ils manifestent de notables propriétés déshydrogénantes.

Hypothèses sur le processus de déshydrogénation par catalyse. — Nous verrons tout à l'heure que M. Ipatiew en chauffant, à haute température, les alcools en présence de métaux catalyseurs, a remarqué constamment deux processus de décomposition : l'un déshydratant (I), l'autre déshydrogénant (II) :



Il pense que ces deux réactions sont successives : la réaction (I) se produirait d'abord ; puis le métal s'oxyderait au contact de l'eau formée dans cette première réaction, et l'oxyde résultant réduirait alors l'alcool avec production d'aldéhyde. On aurait donc :



Et le même cycle de réactions recommencerait. L'eau aurait donc un rôle capital dans le phénomène catalytique de la déshydrogénation par les métaux.

Cette interprétation n'est pas acceptée par MM. Sabatier et Senderens qui lui opposent les arguments ci-après. Dans leurs expériences de déshydrogénation des alcools jamais ils n'ont observé la formation d'eau et de carbures éthylniques. Il s'ensuit que l'intervention d'un oxyde n'est pas admissible, puisqu'il n'y a pas de vapeur d'eau. Pour eux, « le dédoublement est déterminé par la production d'un hydrure métallique instable qui se fait aux

dépens de l'alcool, et se défait aussitôt en régénérant le métal ».

Tout en nous rangeant volontiers à l'interprétation des savants français en ce qui concerne leurs expériences, nous ferons remarquer que la différence des conditions opératoires est telle, entre leurs expériences et celles de M. Ipatiew, qu'elle permet d'admettre l'existence de processus également différents, et le rôle de l'eau invoqué, par ce dernier savant, mérite d'être pris en sérieuse considération.

Ordre adopté dans l'exposé des recherches concernant la déshydrogénation par catalyse. — Les expériences de M. Ipatiew seront exposées isolément en raison des conditions spéciales où elles sont effectuées (température très élevée) qui les rapprochent de l'étude de la pyrogénéation proprement dite; nous les résumerons très brièvement.

Nous parlerons ensuite des résultats obtenus par MM. Sabatier et Senderens, et les quelques autres savants qui les ont suivis dans la même voie; le contraste entre les conditions de température de leurs expériences et celles de M. Ipatiew fera mieux ressortir l'influence capitale due aux propriétés spéciales des catalyseurs, du cuivre en particulier. Ce métal sera choisi comme type de catalyseur, en raison des résultats particulièrement avantageux qu'il fournit. Nous comparerons brièvement à son action celle des autres catalyseurs utilisés dans le même but. La déshydrogénation par catalyse sera d'abord étudiée chez les alcools afin de permettre une comparaison plus facile avec les résultats d'Ipatiew obtenus presque uniquement avec les alcools. Elle sera suivie de l'étude de la déshydrogénation catalytique des carbures.

CHAPITRE II

Désydragénation des alcools

Désydragénation à haute température

La désydragénation catalytique des alcools à haute température a été observée par M. Ipatiew, comme corollaire de ses recherches sur la pyrogénation des alcools, et sur l'influence, dans cette décomposition, de la nature de la substance qui forme les parois du tube à réaction.

Ses expériences étaient conduites de la façon suivante : Les tubes de verre ou de métal étaient disposés sur une grille à combustion ordinaire. La température des vapeurs d'alcool les traversant était déterminée par un pyromètre Le Chatelier donnant l'indication de la température intérieure.

A la sortie du tube, les produits étaient condensés avec soin et les gaz traversaient ensuite des laveurs à brome où s'arrêtaient les carbures non saturés; les autres gaz furent recueillis seulement dans un certain nombre de cas et analysés.

En opérant ainsi et employant des tubes de verre, de porcelaine, et de cuivre, il constata que ces différentes substances n'avaient qu'une action très faible sur la décomposition des alcools en général, et surtout de l'alcool éthylique, cet alcool ayant été employé dans la majeure partie de ses expériences. Peut-être même peut-on considérer la faible décomposition observée, comme due uniquement aux effets de la pyrogénation.

Voici le résumé de quelques expériences :

Tube de verre (104). — Le tube de verre étant chauffé

à 700°, l'alcool éthylique ne subit aucune décomposition; à 800°, formation d'une petite quantité d'aldéhyde et de gaz. La décomposition ne devient importante qu'entre 820 et 850°; elle se traduit par une déshydrogénation, donnant de l'aldéhyde dont la majeure partie est décomposée en oxyde de carbone et méthane.

Dans d'autres expériences effectuées plus tard en prenant de plus grandes précautions pour bien fixer les conditions dans lesquelles il opère, M. Ipatiew trouve pour le verre des chiffres très différents des précédents.

Dans un tube de verre où on a fait le vide, puis qu'on a rempli d'azote, il fait passer 100 gr. d'alcool dans l'espace de 1 h. 10', à une température de 610-630°. Il trouve que 10 gr. sont décomposés donnant 0 gr., 75 d'éthylène et le reste en oxyde de carbone et méthane provenant de la décomposition de l'aldéhyde d'abord formé.

Il observe même que la décomposition peut commencer à 600°.

Ces différences considérables doivent tenir à la rapidité du passage des vapeurs d'alcool, très inégale dans les diverses expériences.

Tube de porcelaine (103). — Les résultats sont du même ordre; il faut chauffer à 750-780° pour obtenir la décomposition de 15 gr. d'alcool sur 141 gr. qui ont traversé le tube.

Tube de cuivre (103). — Pour produire une décomposition appréciable, il a fallu chauffer à 780-800°. Dans ces conditions, sur 140 gr. d'alcool éthylique, 46 gr. ont été décomposés et ont donné 12 gr. d'aldéhyde, 10 gr. de bromure d'éthylène, et un mélange de gaz formés de CO, CH⁴ et H².

Les résultats obtenus avec le verre, la porcelaine et le cuivre, ont montré à M. Ipatiew la possibilité d'employer les vases, formés de ces substances, dans les expériences relatives à l'étude des catalyseurs, sans crainte d'apporter de perturbation notable à l'action catalytique à étudier, à condition de ne pas chauffer au-dessus de 750°.

Pour montrer le rôle actif des parois du tube à réaction avec certains métaux, nous donnerons une expérience effectuée avec un tube de fer.

Tube de fer (103). — Par passage de la vapeur d'alcool dans un tube de fer rempli ou non de tournure de ce métal, on observe une décomposition déjà à 600-630°, à 700° la décomposition est très énergique. Il se forme toujours un important dépôt de charbon, dont la quantité dépend de la température, mais qui contient toujours du fer divisé.

Sur 142 gr. d'alcool, qui ont traversé un tube de fer rempli de tournure du même métal, 58 gr. ont été décomposés en donnant 18 gr. d'aldéhyde et un dépôt de 4 gr. de charbon.

Dans une autre expérience : sur 192 gr. d'alcool traversant un tube de fer chauffé à 700°, 144 gr. ont été décomposés en donnant 20 gr. d'aldéhyde et 27 gr. de charbon.

Tube d'aluminium (103). — A 700° l'aluminium commençait à fondre et ne manifestait pas d'action sur l'alcool à 96°.

Tube de platine (104). — Sur 100 gr. d'alcool traversant un tube de platine chauffé à 750-800°, 70 gr. ont été décomposés, 10 gr. d'eau et d'éthylène ont été recueillis; les 60 autres grammes avaient donné sans doute de l'aldéhyde et de l'hydrogène, mais la presque totalité de l'aldéhyde avait été détruit en CO et CH⁴.

Dans d'autres expériences, M. Ipatiew constate une décomposition assez notable à 610-630°.

Les autres métaux furent étudiés en tubes de verre remplis de fragments du métal.

Zinc (104). — Sur 144 gr. d'alcool éthylique traversant un tube de verre, contenant 170 gr. de zinc en lames, et chauffé à 660°, 54 gr. furent décomposés donnant 32 gr. d'aldéhyde.

Laiton (104). — D'après M. Ipatiew, comme nous l'avons noté plus haut, le cuivre n'a aucune action catalytique, au-

dessous de 700° ; aussi l'activité du laiton est-elle attribuée par ce savant uniquement au zinc qu'il contient.

Sur 143 gr. d'alcool, passant sur 90 gr. de laiton, contenus dans un tube de verre chauffé à 660° , 53 gr. ont été décomposés, en donnant 38 gr. d'aldéhyde, un peu d'éthylène et d'eau, avec des gaz formés de CO , CH^4 et H^2 .

Il résulte de ces expériences que le zinc, le fer et le laiton (à cause du zinc) se sont montrés les plus efficaces pour abaisser la température de décomposition des alcools. Cette décomposition s'est faite pour une bonne part dans le sens de la déshydrogénation avec production d'aldéhyde; mais la déshydratation ainsi que la décomposition de l'aldéhyde en oxyde de carbone et carbure figurent également en quantité importante.

Après avoir reconnu l'action favorable des métaux qui viennent d'être cités, M. Ipatiew les a utilisés pour la déshydrogénation de quelques autres alcools.

Les résultats avec les alcools primaires et secondaires sont de l'ordre de ceux obtenus avec l'alcool éthylique. Avec les alcools tertiaires, la réaction de déshydratation est la seule observée.

Alcool méthylique (105). — Aux environs de 600° , en tube de fer cet alcool est rapidement décomposé, sans doute d'abord en hydrogène et aldéhyde méthylique, mais on recueille peu d'aldéhyde, celui-ci étant presque totalement décomposé.

Alcool isobutylique (106). — En présence de zinc ou de laiton et à des températures voisines de 650 à 700° on obtient des quantités importantes d'aldéhyde $(\text{CH}^3)^2\text{—CH—CHO}$.

En faisant passer 190 gr. d'alcool isobutylique dans l'espace de 1 h., 30 sur 190 gr. de zinc contenus dans un tube de verre chauffé à 700° , 100 gr. environ furent décomposés et on obtint 70 gr. d'aldéhyde et 40 gr. de bromure de divers carbures éthyléniques.

Alcool isoamylique (106). — L'alcool isoamylique se comporte comme le précédent.

Sur 147 gr. ayant traversé un tube de laiton rempli de morceaux de ce métal, et chauffé vers 700°, 45 gr. ont été décomposés en donnant 32 gr. d'aldéhyde.

Alcool allylique, $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$ (106). — En raison de son caractère d'alcool non saturé, cet alcool était intéressant à considérer.

A travers un tube de laiton rempli de morceaux de ce métal et chauffé à 600°, on fait passer 82 gr. d'alcool allylique en 35'. On obtient une quantité importante d'acroléine et 50 gr. de bromures de diverses carbures; principalement du bromure de propylène et du tétrabromure de divinyle, $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}^2$.

Alcool benzylique, $\text{C}^6\text{H}^3\text{CH}^2\text{OH}$ (106). — Dans un tube de cuivre la décomposition commence à 800-820° et se fait partiellement par déshydrogénation. On recueille un peu de benzaldéhyde, mais la plus grande partie est détruite en CO et C^6H^6 .

Avec le laiton à 680-700°, le rendement en benzaldéhyde est notablement plus élevé, mais il se forme toujours du benzène.

Alcools secondaires (106). — Deux alcools secondaires, l'alcool isopropylique, $\text{CH}^3-\text{CHOH}-\text{CH}^3$ et le méthylisobutylcarbinol $(\text{CH}^3)^2\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CH}^3$ ont été étudiés par M. Ipatiew dans les mêmes conditions. Ils ont donné les mêmes résultats: avec le laiton il se produit une déshydrogénation avec formation de l'acétone correspondante, sans préjudice des réactions accessoires du type de celles observées avec les alcools primaires.

En résumé, les expériences de M. Ipatiew dont nous venons de résumer uniquement les résultats relatifs à la déshydrogénation, ont eu pour but plutôt l'étude de la décomposition des alcools en présence de diverses substances catalysantes ou non. Ce n'est qu'accessoirement qu'elles ont visé spécialement l'étude d'un procédé de préparation pratique d'aldéhydes par déshydrogénation des alcools, et elles n'ont abouti à ce résultat que dans quelques cas seulement.

En moyenne, les résultats obtenus sont très inférieurs à ce point de vue à ceux obtenus par MM. Sabatier et Senderens dont nous allons nous occuper, sans que cela diminue en rien l'intérêt théorique qui s'attache aux expériences de M. Ipatiew, très remarquables à d'autres points de vue.

En particulier, M. Ipatiew (124) en opérant dans son appareil, c'est-à-dire en opérant sous pression, a observé que la température de déshydrogénation des alcools est plus élevée qu'à la pression ordinaire; en d'autres termes, la pression s'oppose à la décomposition catalytique des alcools par les métaux. Une deuxième différence porte sur les produits de la réaction, qui sont surtout formés de carbures forméniques simples, grâce sans doute à la réduction produite par l'hydrogène issu de la décomposition des alcools avec formation d'aldéhydes.

CHAPITRE III

Déshydrogénation à température modérée

Les métaux qui ont surtout été étudiés par MM. Sabatier et Senderens, comme catalyseurs de la déshydrogénation des alcools, sont : le cuivre, le nickel, le cobalt, le platine, c'est-à-dire les mêmes métaux que ces savants avaient déjà utilisés comme catalyseurs d'hydrogénation. C'est qu'en effet, dans les mêmes conditions, les deux réactions inverses sont souvent possibles mais avec des vitesses différentes. En faisant varier la température dans un sens ou dans l'autre et aussi la pression d'hydrogène on donne le pas à l'une ou à l'autre des réactions.

Comme pour l'hydrogénation, le nickel se montre encore ici le plus actif, mais non le plus utile. A ce point de vue il cède la place au cuivre, et en voici la raison.

La température de déshydrogénation des alcools avec les catalyseurs que nous venons de nommer est bien supérieure à celle propice à leur hydrogénation. Or, au fur et à mesure que l'on élève la température, non seulement l'alcool se déshydrogène, mais l'aldéhyde elle-même qui prend naissance est susceptible d'un nouveau mode de dédoublement qui est le suivant :



il y a départ d'oxyde de carbone et formation d'un carbure forménique.

Avec le nickel, plus² actif, cette décomposition des aldéhydes intervient déjà à basse température, à des températures très voisines, identiques même à celles nécessaires pour la déshydrogénation. C'est là un gros inconvénient que le cuivre ne présente pas, ou du moins à un degré beaucoup plus faible. Avec le cuivre, l'intervalle de température utile, c'est-à-dire celui où se produit la déshydrogénation sans dédoublement de l'aldéhyde, est très large, au moins pour les premiers termes de la série des alcools forméniques. Pour en donner un exemple : l'alcool éthylique commence à subir la déshydrogénation catalytique dès 200°, et ce n'est qu'au-dessus de 400° que l'aldéhyde commence à se détruire en CO et CH⁴.

Le cobalt a une action qui est intermédiaire entre celle du nickel et celle du cuivre.

La mousse de platine agit à peu près comme le nickel mais à température plus élevée et son emploi est également peu pratique à cause du dédoublement inévitable de l'aldéhyde accompagnant la déshydrogénation de l'alcool.

Le cuivre est donc le catalyseur de choix pour la déshydrogénation des alcools et son action remarquable est précieuse pour la préparation facile de nombreuses aldéhydes.

L'absence de réactions parasites, par exemple de déshydratation (qui se produit toujours à haute température dans les expériences de M. Ipatiew), le large intervalle de température utile qui s'étend entre 200 et 350° pour la

plupart des alcools forméniques inférieurs, la non formation de produits de condensation, de goudrons, qui fait que tout l'alcool mis en jeu peut, en une ou plusieurs opérations, être totalement utilisé pour le but visé, en fait un procédé extrêmement précieux tant au point de vue rapidité qu'au point de vue économie.

Il s'applique non seulement aux alcools primaires, simples, mais aussi aux alcools secondaires, et à certains alcools à fonctions complexes comme nous le verrons plus loin.

Remarquons toutefois que, au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série des alcools, la température de déshydrogénation s'élève constamment, tandis qu'au contraire, les aldéhydes se décomposent à des températures de plus en plus basses; il en résulte une diminution rapide de l'intervalle utile, qui fait prévoir l'impossibilité d'utiliser ce procédé pour la préparation de termes élevés, par exemple en C^8 ou C^{10} .

M. Bouveault a pensé qu'un abaissement de pression pourrait favoriser la déshydrogénation, en facilitant le départ de l'hydrogène, et permettre, en opérant à plus basse température, de retarder la décomposition des aldéhydes. L'expérience a pleinement vérifié ces prévisions et a montré de plus, chose remarquable et particulièrement heureuse pour le cas actuel, qu'une aldéhyde donnée, pour une même température, est beaucoup plus stable sous pression réduite que sous la pression atmosphérique. Cette modification a beaucoup étendu le champ des applications du procédé de MM. Sabatier et Senderens.

Appareil de M. Bouveault pour la préparation des aldéhydes par déshydrogénation catalytique des alcools. — Les résultats obtenus par MM. Sabatier et Senderens et que nous résumerons ci-dessous ont été réalisés avec leur appareil à hydrogénation que nous avons déjà décrit, avec cette seule différence qu'on n'y faisait passer le courant d'hydrogène que pour la réduction préalable de

l'oxyde servant à la préparation du cuivre réduit. Mais cette disposition se prête peu, comme nous l'avons dit, à la préparation des aldéhydes élevées. Pour les aldéhydes inférieures, le débit est faible relativement aux dimensions de l'appareil et au temps employé. Il faut remarquer, en effet, qu'un seul passage de l'alcool sur le cuivre ne suffit jamais : l'hydrogène dégagé a une tendance à se fixer à nouveau sur l'aldéhyde pour régénérer l'alcool, et de plus tout l'alcool n'est pas touché par la catalyse. Il faut alors faire repasser le mélange condensé sur le cuivre à plusieurs reprises et terminer par une distillation fractionnée pour séparer l'alcool échappé à la réaction et un peu d'acétal formé.

Toutes ces opérations sont effectuées simultanément et sans difficulté avec l'appareil qu'a imaginé M. Bouveault, appareil d'une surveillance facile et permettant en outre l'emploi du vide lorsqu'il est nécessaire.

Nous reproduisons ici la description qu'il en a donnée (107) :

« J'ai trouvé un grand avantage à remplacer le catalyseur horizontal de MM. Sabatier et Senderens par un catalyseur vertical chauffé électriquement. Il est formé d'un tube de verre ou de cuivre de 25 à 30 mm. de diamètre et de longueur variable, dont une des extrémités, rétrécie à 10 mm. pénétrera dans le bouchon d'un ballon générateur de vapeur d'alcool. Pour le chauffage, on entoure le tube d'une spirale formée d'un ruban de nickel dans lequel on fait passer le courant du secteur, après lui avoir fait traverser une résistance appropriée qu'on peut faire varier à volonté.

« Quand on emploie un tube de cuivre, ce qui est plus avantageux (car ceux de verre cassent souvent), il faut l'envelopper tout d'abord, avec le plus grand soin, d'une spirale isolante en papier d'amiante, sur laquelle on enroule la spirale de nickel. Il faut vérifier que le papier n'a pas de solution de continuité et que l'isolement est bon.

« Dans le tube catalyseur ainsi préparé, on introduit des sortes de cigarettes de 15 cm. de long et 10 à 15 mm.

de diamètre, formées de toile de cuivre bourrée d'hydrate de cuivre bien lavé et encore humide. Cet oxyde est séché dans un courant d'hydrogène sec à une température croissante, et réduit à 300° dans l'appareil même où il doit servir. La réduction doit être menée lentement, mais sans excès, une journée de 8 heures pour un tube de 80 cm. On obtient ainsi un cuivre de couleur brune qui, parce que très fin, reste adhérent à la toile de cuivre. Les vapeurs qui se forment dans le ballon montent directement dans le catalyseur; une pince à gaz, placée sur le caoutchouc du bec Bunsen, est indispensable pour en régler la vitesse. En sortant du catalyseur, les vapeurs contiennent une notable proportion d'aldéhyde; on les envoie dans une colonne à rectification dont la longueur dépend de la volatilité de l'aldéhyde à préparer, et l'on s'arrange de manière à envoyer les parties les plus volatiles dans un récipient et à faire refluer les autres dans le ballon générateur.

« On comprend que, quand bien même le passage sur le catalyseur ne donnerait naissance qu'à une proportion insignifiante d'aldéhyde, cette teneur ne peut manquer d'augmenter, par les passages répétés, jusqu'au moment où la proportion est suffisante, pour que la colonne puisse faire son office. A partir de ce moment, il distille régulièrement de l'aldéhyde.

« Il faut régler avec beaucoup de soin le rhéostat, pour maintenir constante la température du catalyseur, et l'arrivée du gaz, pour modérer celle des vapeurs. Ce réglage se fait aisément grâce à l'observation de deux thermomètres. Il est avantageux de se contenter pour le thermomètre de la colonne d'une température un peu supérieure au point d'ébullition de l'aldéhyde. Le violent dégagement d'hydrogène, qui rend difficile la condensation des aldéhydes volatiles, est cause d'un notable entraînement d'alcool auquel il faut se résigner. Une seconde distillation à la colonne donne l'aldéhyde pure et sèche.

« On peut, avec un catalyseur d'un mètre, obtenir faci-

lement 500 gr. d'aldéhyde dans une journée, et cela plusieurs fois de suite. Il faut éviter l'entrée de l'air dans le catalyseur avant qu'il soit refroidi. On remarque qu'il perd souvent son action quand on change de matière première. »

Résultats obtenus dans la déshydrogénation catalytique de divers alcools.

Les résultats résumés ci-dessous sont tirés pour la plupart des travaux de MM. Sabatier et Senderens (108); quelques-uns sont dus à M. Bouveault. Ils ont été obtenus avec le catalyseur, cuivre réduit.

Alcool méthylique, $\text{H}-\text{CH}^2\text{OH}$. — L'alcool méthylique se déshydrogène bien dès 200° , mais l'aldéhyde formique est particulièrement sensible à l'action décomposante des métaux et les produits de sa décomposition apparaissent dès 280° .

Alcool éthylique, $\text{CH}^3-\text{CH}^2\text{OH}$. — L'intervalle de température utile est ici très considérable, la déshydrogénation commençant vers 200° et n'étant pas entravée par la décomposition de l'aldéhyde avant 400° .

Alcool propylique, $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}^2\text{OH}$. — La préparation de l'aldéhyde se fait bien entre 230 et 240° . A 305° un vingtième de l'aldéhyde est détruit.

Alcool butylique normal, $\text{C}^3\text{H}^7\text{CH}^2\text{OH}$. — On a production exclusive de butanal entre 220 et 280° .

Alcool isobutylique, $(\text{CH}^3)^2-\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$. — La réaction commence lentement à 200° et fournit de 240 à 300° un excellent rendement en aldéhyde. Déjà à 400° la moitié de l'aldéhyde est détruite.

Alcool isoamylique, $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$. — La déshydrogénation ne commence guère qu'à 240° et se poursuit dans de bonnes conditions jusqu'au-dessus de 300° .

Alcool en C^{10} (109). — L'appareil de M. Bouveault décrit plus haut a permis à ce savant, en partant d'un alcool en C^{10} , d'obtenir l'aldéhyde correspondante.

Alcool benzylique, $C^6H^5-CH^2OH$. — L'alcool benzylique est plus difficile à déshydrogéner que les alcools aliphatiques; la réaction ne commence qu'à 300° . D'autre part, dès que la température atteint 380° la réaction devient complexe. D'après MM. Sabatier et Senderens, sur 18 molécules d'alcool benzylique transformées, 13 ont fourni de l'aldéhyde, deux ont donné du benzène, trois ont produit à la fois du benzène et du toluène.

Alcool phényléthylrique, $C^6H^5-CH^2-CH^2OH$ (109). — Le dédoublement commence vers 300° , et, en raison de l'altérabilité de l'aldéhyde, l'opération se fait beaucoup plus avantageusement dans l'appareil de M. Bouveault sous pression réduite.

A la pression ordinaire, outre l'altération d'une partie de l'aldéhyde, on observe la déshydratation d'une forte proportion de l'alcool.

Alcool allylique, $CH^2=CH-CH^2OH$. — Comme nous l'avons vu précédemment, le cuivre peut, au-dessus de 180° , hydrogéner les composés éthyléniques. On doit donc s'attendre avec les alcools non saturés à obtenir, outre l'aldéhyde non saturée, une proportion plus ou moins grande de l'aldéhyde saturée, résultant de la fixation, sur la liaison éthylénique, de l'hydrogène provenant du dédoublement de l'alcool.

C'est ce que MM. Sabatier et Senderens ont observé avec l'alcool allylique, qui a donné un mélange d'aldéhyde propylique et d'acroléine, la première dominant.

Alcool undécylénique, $CH^2=CH-(CH^2)^8-CH^2OH$ (109). — M. Bouveault a observé le même fait avec l'alcool undécylénique, qui lui a fourni, même sous pression réduite, non pas l'aldéhyde undécylénique, mais l'aldéhyde saturée undécylique, $CH^3-(CH^2)^9-CHO$.

Géraniol, $C^{10}H^{18}O$ (109). — Par contre le géraniol, en opérant avec l'aide du vide, a pu être déshydrogéné par M. Bouveault, à 200° , et transformé presque intégralement dans l'aldéhyde correspondante, le citral.

Alcools secondaires (108). — La déshydrogénation catalytique par le cuivre s'applique encore mieux aux alcools secondaires qu'aux primaires, en raison de la stabilité plus grande des acétones; l'intervalle de température utile se trouve ainsi augmenté.

Alcool isopropylique, $\text{CH}^3\text{—CHOH—CH}^3$. — L'action du cuivre se fait déjà sentir à 150° , et donne lieu à une formation rapide d'acétone, de 250 à 430° , sans réaction accessoire.

Alcool butylique secondaire, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CHOH—CH}^3$. — Résultats tout à fait analogues à ceux obtenus avec l'alcool isopropylique.

Alcool octylique secondaire, $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{—CHOH—CH}^3$. — L'aldéhyde correspondante se forme bien entre 250 et 300° .

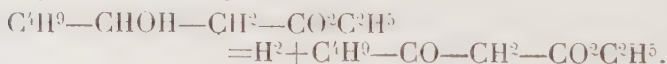
Au-dessus de 400° , l'alcool subit un dédoublement partiel en oxyde de carbone, méthane et hexane.

Cyclohexanol et homologues. — Le cyclohexanol se dédouble très aisément à 300° en hydrogène et cyclohexanone.

La même méthode s'applique aux méthylhexanols. Toutefois elle donne de moins bons résultats, parce que, en même temps que la séparation d'hydrogène, qui conduit aux cétones correspondantes, il y a déshydrogénation du noyau benzénique avec retour aux crésols.

Acyloïne, R=CO—CHOH—R (110). — Certains alcools secondaires à fonction complexe, se laissent déshydrogéner par cette élégante méthode. MM. Bouveault et Locquin ont réussi à passer ainsi, de leurs acyloïnes, aux dicétones, R—CO—CO—R . Ils ont préparé par ce procédé le dibutyryle et le dicaproyle.

Ethers-sels β -hydroxylés (109). — La même méthode a encore été appliquée par M. Bouveault au β -isobutyl- β -oxypropionate d'éthyle, qui a pu être transformé en valérylacétate d'éthyle :



CHAPITRE IV

Déshydrogénation catalytique des carbures

Nous avons vu précédemment que certains métaux divisés peuvent, en présence d'un excès d'hydrogène et dans des conditions convenables, produire l'hydrogénation des carbures incomplets; et, au cours de cet exposé, nous avons fait remarquer que l'hydrogénation était souvent accompagnée de réactions accessoires très diverses.

Ces réactions peuvent être : 1° une déshydrogénation produite sans doute suivant un processus analogue à celui que nous venons d'étudier avec les alcools, c'est-à-dire, à la faveur de la formation intermédiaire d'hydrures métalliques instables; 2° une dislocation plus ou moins profonde de la molécule en tronçons carbonés, saturés ou non, et qui, dans ce dernier cas, pourront fixer l'hydrogène libéré dans le premier mode de décomposition.

Nous n'avons à nous occuper ici que de la déshydrogénation; et nous étudierons séparément la déshydrogénation par le nickel et par le cuivre, à cause de la différence assez marquée dans la manière d'être de ces deux métaux.

Déshydrogénation par le nickel. — Le nickel réduit, si actif pour produire la fixation de l'hydrogène sur les molécules incomplètes, ne l'est pas moins pour les décomposer et en particulier pour les déshydrogéner, comme nous venons de le voir à propos des alcools.

Avec les *carbures forméniques* (111) cette action est peu nette et ne se produit qu'à température élevée. Il y a mise en liberté de charbon, dégagement d'hydrogène et

de carbures saturés plus simples. Ainsi l'éthane donnera



L'action est plus énergique avec les *carbures éthyléniques* (111).

L'*éthylène* passant sur le nickel chauffé à 300° détermine le foisonnement du métal avec formation d'une matière noire très carbonée qui remplit bientôt tout le tube. Les gaz qui se dégagent sont constitués par de l'éthane, du méthane et de l'hydrogène; ce dernier gaz augmente avec la température tandis que diminue l'éthane.

La quantité d'éthylène qui peut être détruite par un poids donné de nickel est très grande. MM. Sabatier et Senderens citent un essai dans lequel 1 atome de nickel avait fixé 30 atomes de carbone.

Le *propylène* est décomposé à la façon de l'éthylène, mais plus lentement et avec un moindre foisonnement. La composition du gaz est naturellement encore plus complexe; mais elle tend toujours vers une prédominance de l'hydrogène au fur et à mesure de l'élévation de la température.

Les autres carbures éthyléniques se comportent de même.

L'*acétylène* fournit avec le nickel réduit une action particulièrement énergique.

En 1896, MM. Moissan et Moureu observèrent que le nickel récemment réduit décompose l'acétylène avec incandescence : il y a dégagement d'hydrogène et dépôt de charbon, en même temps qu'une partie du gaz se polymérise en benzène et carbures plus condensés suivant le mode indiqué par Marcelin Berthelot. Ces deux savants attribuèrent la cause du phénomène à une condensation physique élevant localement la température, entretenue ensuite par la chaleur de décomposition de l'hydrocarbure.

Mais MM. Sabatier et Senderens ont reconnu qu'à froid, l'acétylène est incapable de produire l'incandescence du nickel et qu'il faut attribuer cette action à l'hydrogène retenu par le métal à la suite de la réduction. La réaction

se trouve amorcée par la fixation de cet hydrogène sur l'acétylène. C'est en effet ce que l'expérience montre. Si on a soin de chasser l'hydrogène par un courant d'azote dirigé sur le métal encore chaud et si on le laisse refroidir dans ce gaz, l'acétylène reste inerte au contact du nickel froid. Il faut alors chauffer jusqu'à 180° pour commencer la réaction qui s'effectue avec ou sans incandescence, suivant la rapidité du courant d'acétylène.

Si l'incandescence se produit, on a un dépôt de charbon, dégagement d'hydrogène et formation de carbures aromatiques par polymérisation de l'acétylène.

Dans l'autre cas, il se forme un carbure solide, analogue ou peut-être même identique au cuprène. Les gaz dégagés contiennent divers carbures saturés ou non, mais peu d'hydrogène, celui-ci ayant été fixé sur les carbures incomplets formés par condensation de l'acétylène. Les liquides condensés très complexes contiennent des carbures gras, aromatiques et même hydro-aromatiques.

On voit que l'action du nickel sur l'acétylène ne se borne pas à une simple déshydrogénation; celle-ci s'accompagne de processus divers aboutissant à la formation d'un grand nombre de produits.

Avec les *carbures cycloforméniques* (412), la déshydrogénation s'effectue avec facilité aux environs de 300°.

Le cyclohexane et ses homologues, méthyl- ou éthylcyclohexanes passant sur du nickel, chauffé entre 250 et 300°, sont décomposés par une réaction inverse de celle qui leur a donné naissance à température moins élevée. Le carbure benzénique est régénéré et de l'hydrogène se dégage. Là, ne se borne pas la décomposition; il y a aussi formation d'un peu de charbon et dégagement de méthane.

Une déshydrogénation analogue à la précédente a lieu, lorsque le noyau cyclique contient des groupements oxhydriles. C'est ainsi que le *cyclohexanol* et ses homologues aux environs de 400°, perdent de l'hydrogène et régénèrent le phénol.

Il en est de même pour un noyau cyclique azoté, la *pipé-*

ridine, qui, à 250°, est totalement dédoublée par le nickel en hydrogène et pyridine (126).

Déshydrogénation par le cuivre. — Le cuivre moins actif que le nickel, quoique plus utile pour produire la déshydrogénation des alcools, agit également moins énergiquement sur les carbures. Au-dessous de 400°, il n'a aucune action déshydrogénante sur l'éthylène, ni sur le propylène; mais il agit vivement sur l'acétylène sur lequel il exerce une action à la fois *déshydrogénante et condensante*.

Acétylène. — MM. Hugo Erdmann et P. Köthner (113), les premiers, paraissent avoir observé l'action déshydrogénante du cuivre sur l'acétylène. Il ont observé en effet que, tandis que la décomposition pyrogénée de l'acétylène n'a lieu qu'à 780°, elle se produit au rouge naissant (400 à 500°) en présence du cuivre :



Le charbon se sépare en cristaux brillants de graphite.

Une action analogue du cuivre avait déjà été remarquée par M. H. Erdmann par chauffage des dérivés de la naphthaline dans un autoclave de cuivre; il se séparait du graphite en petites quantités.

En faisant passer de l'acétylène sur le cuivre au-dessous de 250°, il ne se forme pas de graphite, mais un composé extrêmement léger, volumineux, brun jaune, non explosif, qui se produit encore plus facilement par l'action de l'acétylène à 230° sur l'oxyde cuivreux.

Les auteurs regardent le cuivre contenu dans la masse comme faisant partie intégrante de la molécule, et ils donnent à celle-ci la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{64}\text{Cu}^3$.

MM. Sabatier et Senderens (114) ont repris cette étude. Ayant dirigé de l'acétylène, à froid, sur du cuivre réduit bien privé d'hydrogène, ils ont constaté qu'il passe inaltéré. Si on chauffe, on voit le cuivre brunir vers 180°, pendant que l'acétylène est absorbé ou plus exactement

condensé : un liquide incolore se sépare dans les parties froides du tube.

Peu à peu le cuivre gonfle en prenant une teinte moins foncée, et il ne tarde pas à remplir le tube qu'il obstrue complètement en s'opposant au passage du gaz. Les liquides condensés sont constitués par un mélange de carbures éthyléniques et aromatiques.

La matière brune résultant du foisonnement du cuivre primitif est un hydrocarbure dans lequel le métal se trouve inégalement réparti. Si on reprend une partie de cette matière brune et si on la chauffe de nouveau dans un courant d'acétylène, le phénomène se reproduit : il y a de nouveau foisonnement. En recommençant l'opération un nombre de fois suffisant pour produire le foisonnement maximum, on arrive à une matière sur laquelle l'acétylène ne paraît plus avoir d'action.

C'est un corps solide jaune, léger et mou, non volatil, insoluble dans les dissolvants organiques, combustible en laissant un faible résidu d'oxyde de cuivre.

MM. Sabatier et Senderens ne partagent pas l'avis de MM. H. Erdmann et Köthner relativement à sa composition. Les savants français, ayant sans doute prolongé davantage l'action de l'acétylène, sont arrivés à un composé plus carboné, dans lequel le cuivre est à l'état de mélange. Ce serait un carbure très condensé de formule $(C^7H^6)^n$.

On peut le débarrasser complètement du cuivre par traitement à l'acide chlorhydrique, sans modifier la composition du carbure. L'acide sulfurique ne l'attaque pas. L'acide nitrique concentré et le mélange sulfo-nitrique l'attaquent lentement avec formation de produits nitrés jaunes insolubles.

MM. Sabatier et Senderens donnent à ce carbure le nom de *cuprène*.

Peu après la publication de ces faits, M. Alexander (115) faisait connaître les résultats de ses observations relativement au même phénomène.

Ayant fait passer de l'acétylène, pur et sec, sur de la

mousse de cuivre chauffée à 240-250°, il observa la formation de la même masse brune, contenant 2 p. 100 de cuivre qu'on peut lui enlever à l'aide du perchlorure de fer chlorhydrique. La masse carburée contient 88 à 89 p. 100 de carbone, c'est-à-dire une quantité un peu moindre que celle trouvée par MM. Sabatier et Senderens.

Il fait remarquer en outre qu'on peut arriver à la même substance, en traitant de nouveau avec l'acétylène le composé signalé par MM. H. Erdmann et P. Köthner, moins riche en carbone que le sien.

Il est évident que la même observation s'applique au composé de M. Alexander, et que, en lui appliquant de nouveau l'action de l'acétylène, on arriverait au cuprène décrit par MM. Sabatier et Senderens.

Autres carbures. — Le cuivre, comme le nickel, exerce son action déshydrogénante sur beaucoup d'autres carbures, mais à température plus élevée. Il en est ainsi, par exemple, pour le cyclohexane et ses homologues; mais leur dédoublement en hydrogène d'une part, benzène ou homologues d'autre part, ne commence guère qu'au-dessus de 300° et elle ne se fait pas exclusivement suivant le mode simple qui vient d'être indiqué.

CHAPITRE V

Synthèse des pétroles

L'action condensante que subit l'acétylène sous l'influence du cuivre et du nickel et que nous venons de résumer, jointe aux deux modes de réaction généraux, hydrogénation et déshydrogénation dont ce corps est susceptible, au même titre que les autres carbures incomplets, ont permis à MM. Sabatier et Senderens d'arriver à effectuer la synthèse des diverses variétés de pétroles connus, en partant d'un carbure aussi simple que l'acétylène (416).

I. — L'hydrogénation directe de l'acétylène par le nickel donne en effet naissance, en outre de l'éthane formé régulièrement en présence d'un excès d'hydrogène, à des carbures forméniques supérieurs gazeux ou liquides. Ces carbures résultent évidemment, au moins en partie, d'une action décomposante et condensante du nickel, exercée sur l'acétylène ou sur les premiers produits de son hydrogénation. Ce sont pour la plupart des carbures forméniques dans lesquels on trouve toute la série éthane, propane, ... undécane et au delà.

L'ensemble des produits condensés constitue un liquide jaune clair, fluorescent, d'odeur semblable à celle du pétrole rectifié, de densité 0,791, commençant à bouillir à 45° et incomplètement volatil à 250°, présentant les réactions générales des carbures saturés, avec toutefois une petite quantité de carbures éthyléniques et des traces de carbures aromatiques.

Par l'ensemble de ses propriétés, ce liquide se rapproche beaucoup des *pétroles de Pensylvanie*.

Des liquides analogues sont obtenus avec le cobalt et le fer; ils ne s'en différencient que par une odeur plus désagréable, une teinte plus foncée et une teneur plus élevée en carbures éthyléniques et aromatiques. En particulier l'odeur du pétrole préparé avec le fer est tout à fait voisine de celle de certains *pétroles du Canada*.

II. — Dirige-t-on de l'acétylène, sans hydrogène, sur du nickel réduit à 200-300°, on voit se produire le phénomène d'incandescence observé par MM. Moissan et Moureu. En condensant les vapeurs à l'extrémité du tube à réaction, on recueille un liquide verdâtre par réflexion, rougeâtre par transparence, de densité 0,879, bouillant à partir de 60° et incomplètement distillé à 260°.

Le mélange est formé de benzène, toluène, xylène, styrolène, etc., c'est-à-dire des carbures nés de la pyrogénéation de l'acétylène, comme l'ont montré les travaux classiques de Marcelin Berthelot.

Si l'on soumet maintenant ce liquide à une hydrogéné-

tion à 200° sur le nickel, en présence d'un excès d'hydrogène, on obtient un liquide non attaqué par le mélange nitrosulfurique, composé par conséquent de carbures saturés. L'examen des diverses portions, isolées par distillation fractionnée, conduit à la conclusion qu'elles sont formées de carbures cyclohexaniques et forméniques, les premiers dominant.

La genèse des carbures cyclohexaniques est facile à saisir; elle résulte de l'hydrogénation des carbures benzéniques formés par condensation de l'acétylène. Quant aux carbures forméniques, présents en moindre quantité, ils proviennent de l'acétylène sous l'action synthétique et hydrogénante dont nous avons rendu compte plus haut.

La composition de ces liquides se rapproche beaucoup de celle des *pétroles du Caucase*.

Il est aisé de comprendre qu'en se plaçant dans des conditions intermédiaires, on peut faire varier la composition de ces liquides, et arriver par exemple à produire des composés à la fois forméniques et naphténiques; et, en produisant l'hydrogénation consécutive à l'incandescence au voisinage de 300°, à avoir un mélange plus complexe où figureraient également des carbures cycliques issus de la déshydrogénation des carbures cyclohexaniques.

On réaliserait ainsi la formation de liquides analogues aux *pétroles de Galicie*.

En résumant leurs expériences sur ces intéressants problèmes, MM. Sabatier et Senderens font remarquer qu'elles peuvent servir à étayer une hypothèse sur la formation naturelle des pétroles.

« Il suffit d'admettre, disent-ils, que dans les profondeurs de la terre se trouvent distribués des métaux alcalins ou alcalino-terreux libres (1), ainsi que des carbures

(1) Nous ferons observer qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer la présence de métaux alcalins à l'état libre pour expliquer la production d'hydrogène, M. A. Gautier (117) a montré que le réchauffement au rouge des roches cristalliniennes pouvait en dégager une grande quantité, par une décomposition de l'eau dont il fournit l'explication.

de ces métaux. L'eau, arrivant au contact des premiers, dégage de l'hydrogène; au contact des carbures, de l'acétylène : les deux gaz, ainsi formés, en proportion variable, rencontrent, à l'état divisé et à une température suffisamment haute, du nickel, du cobalt, du fer, métaux très diffusés dans les roches profondes, et donnent lieu aux réactions décrites plus haut, qui, selon le mode suivi, fournissent les divers pétroles connus. »

Cette hypothèse a l'avantage sur celles proposées jusqu'ici de rendre compte de la diversité si grande des pétroles naturels.

CHAPITRE VI

Divers catalyseurs déshydrogénants autres que les métaux

Comme l'établit l'étude qui précède, ce sont les métaux réduits qui se montrent les meilleurs catalyseurs déshydrogénants, mais d'autres substances de composition très diverse peuvent aussi manifester la même propriété quoique à un moindre degré. Nous citerons parmi eux diverses variétés de charbon, la silice, l'alumine, et quelques oxydes métalliques.

Charbon. — Marcelin Berthelot (118), dès 1866, avait observé l'action catalytique du charbon dans la décomposition de l'acétylène : « Le charbon, dit-il, une fois produit, semble exercer une action propre pour déterminer, par son contact, la résolution immédiate de l'acétylène en ses éléments. »

L'explication qu'il en donne est intéressante et fort différente de celle que MM. Sabatier et Senderens ont proposée pour expliquer l'action déshydrogénante des

métaux. Il pense que le charbon formé, dans ces décompositions pyrogénées des carbures, n'est pas le carbure pur mais un carbone hydrogéné, un carbure très condensé et très pauvre en hydrogène; le carbure pur devant être considéré comme l'état limite des charbons plus ou moins hydrogénés que fournit la série de condensation et de déshydrogénation qui caractérisent le mode de décomposition pyrogénée des carbures. « Et alors, dit-il, au même titre que les carbures très condensés ont la propriété de se combiner à l'acétylène avec séparation d'hydrogène, le charbon hydrogéné réagirait sur ce carbure et s'unirait à son carbone, en donnant lieu à une séparation d'hydrogène. »

Dans la décomposition des alcools, les propriétés catalytiques du charbon se manifestent de façons diverses suivant la nature du charbon employé.

M. Ipatiew a trouvé que le graphite n'a pas de propriété catalytique manifeste (119).

M. Senderens (120) en employant du noir animal lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau et séché à 100°, a constaté que, dans cette forme de charbon, les propriétés déshydratantes dominent, encore que l'hydrogène se rencontre en faible proportion dans les gaz dégagés. Au contraire, le charbon de sucre est surtout déshydrogénant. M. Senderens pense que le charbon animal est redevable de ses propriétés déshydratantes à la silice qu'il contient.

Avec la braise de boulanger, calcinée au rouge, la décomposition des alcools se fait pour une proportion importante par déshydrogénation, comme l'a montré M. Lemoine (121). Il en est ainsi avec les alcools méthylique, éthylique, propylique, isobutylique et amylique. L'alcool isopropylique fait exception, il fournit seulement 5 p. 100 d'hydrogène et 71 p. 100 de carbures éthyléniques où domine le triméthylène.

Il est à remarquer que la température de calcination du charbon, conformément à ce qui se passe avec la silice et l'alumine, a une grande influence sur l'activité catalytique au point de vue qualitatif et quantitatif.

M. Lemoine ayant étudié comparativement les proprié-

tés catalytiques de la braise calcinée au rouge, ou au rouge blanc (température de fusion de l'argent) a constaté que dans ce dernier cas, l'activité de la braise était diminuée : la décomposition catalytique se produit à température plus élevée, et la proportion d'hydrogène dégagée est moins grande.

Oxydes métalliques. — Les oxydes sont beaucoup moins intéressants que les métaux comme catalyseurs déshydrogénants.

Leurs effets sont du reste essentiellement variables suivant leur nature, suivant leur plus ou moins facile réduction par la vapeur des alcools, suivant la température à laquelle ils ont préalablement été portés et qui modifie leur état de condensation. Il est à remarquer qu'un très grand nombre d'oxydes sont à la fois déshydratants et déshydrogénants et, comme l'élévation de la température modifie inégalement la vitesse des deux transformations, on peut faire prévaloir l'une ou l'autre suivant la température à laquelle on opère.

Les oxydes uniquement déshydrogénants, tout au moins aux températures moyennes (400 à 500°) sont peu nombreux. Nous citerons : les oxydes de fer, d'étain, de zinc, de cadmium, de manganèse, etc. Toutes les expériences ont été effectuées avec l'alcool éthylique.

M. Ipatiew, au cours de ses recherches sur la décomposition pyrogénée des alcools, a étudié l'action catalytique exercée par les oxydes de zinc, de fer et d'étain; mais les températures élevées auxquelles il opère masquent un peu le caractère déshydrogénant de ces oxydes en compliquant la réaction, notamment en décomposant en partie l'aldéhyde formée (122).

Voici quelques-uns de ses résultats :

Oxyde de zinc. — La vapeur d'alcool éthylique est dirigée sur 30 gr. d'oxyde de zinc contenus dans un tube de verre chauffé à 660-680°.

Sur 145 gr. d'alcool, 58 gr. furent décomposés, fournissant 21 gr. d'aldéhyde,

Sur 148 gr. d'alcool, la température étant 620°, 43 gr. furent décomposés, fournissant 18 gr. d'aldéhyde et 15 gr. de bromure d'éthylène. Les gaz étaient formés d'oxyde de carbone, de méthane et surtout d'hydrogène : 91,5 p. 100.

Sesquioxyde de fer. — Les résultats obtenus avec l'oxyde de fer sont du même ordre, mais il y a formation d'un dépôt de charbon.

Oxyde stannique, SnO_2 . — Sur 146 gr. d'alcool ayant traversé un tube de verre contenant 30 gr. d'oxyde d'étain et chauffé à 650°, 37 gr. ont été décomposés et ont donné 22 gr. d'aldéhyde et 12 gr. de bromure d'éthylène.

Mais si l'on considère que l'oxyde est presque totalement réduit, on voit que la formation d'aldéhyde dans ces conditions peut être expliquée en grande partie sans l'intervention de la catalyse.

Oxyde stanneux, SnO . — MM. Sabatier et Mailhe (123) ont reconnu à l'oxyde orangé, vers 350°, un pouvoir catalyseur déshydrogénant assez considérable (45^{cm3} d'hydrogène par minute, dans les conditions où le cuivre réduit donnerait 110^{cm3}). Mais la réduction intervient rapidement.

Oxyde manganoux, MnO . — La catalyse à 350° est très faible (3^{cm3},5 d'hydrogène par minute).

Oxyde de cadmium, CdO . — L'oxyde se réduit vite; son action comme oxyde est donc très limitée. Au début 20^{cm3} de gaz dégagé ont 11^{cm3},20 d'hydrogène et 8^{cm3},8 d'anhydride carbonique.

Quant aux oxydes à la fois déshydrogénants et déshydratants, leur action sera surtout étudiée dans la partie qui traite de la déshydratation. Nous verrons en particulier que la silice et l'alumine, catalyseurs déshydratants par excellence, lorsqu'ils ont été desséchés à température modérée, deviennent déshydrogénants, en même temps que leur action catalytique générale s'affaiblit, lorsqu'ils ont été portés préalablement à une température élevée suffisamment prolongée. (Senderens.)

TROISIÈME PARTIE

DÉSHYDRATATION PAR CATALYSE

Les premiers exemples de déshydratation catalytique sont sans doute très anciens, mais il serait assez difficile de les retrouver avec sûreté parce que la plupart probablement n'ont pas été envisagés au point de vue qui nous occupe ici, soit que les auteurs n'aient pas reconnu leur caractère catalytique, soient qu'ils n'aient pas songé à le mettre en relief.

Les expériences de Williamson, sur l'éthérification de l'alcool éthylique, nous présentent un exemple intéressant et particulièrement fécond d'une déshydratation par catalyse où est bien mis en évidence le rôle des réactions intermédiaires qui caractérisent la plupart, sinon toutes les réactions catalytiques. Nous avons rappelé déjà les recherches de M. Etard d'une part, de MM. Le Bel et Greene d'autre part où sont décrites des déshydratations qui n'ont pas été envisagées, par leurs auteurs, comme catalytiques, bien qu'elles nous semblent pouvoir être rattachées à ce mode de réaction au même titre que celles que nous allons étudier.

On en pourrait trouver sans doute d'autres exemples.

A la suite des beaux travaux de MM. Sabatier et Senderens l'attention des chimistes a été rappelée sur la catalyse en général, et ce regain d'intérêt a eu pour conséquence une recrudescence d'activité qui s'est fait sentir en particulier dans l'étude des phénomènes de déshydratation catalytique. Peut-être même parfois a-t-on eu tendance à étendre outre mesure le domaine de la catalyse en y faisant rentrer un certain nombre de déshydratations dont le caractère catalytique ne nous paraît pas très évident, du moins en nous conformant à la définition que nous avons acceptée.

Nous devons reconnaître cependant que les récents travaux de divers savants parmi lesquels il convient de citer M. Ipatiew, M. Senderens, M. Bouveault, ont mis entre les mains des chimistes une méthode très remarquable de préparation des carbures éthyléniques par déshydratation catalytique des alcools.

Quels sont les corps susceptibles de déshydratation catalytique ?

Pour que la molécule d'un composé organique puisse subir la déshydratation, sans éprouver une dislocation profonde, il ne suffit pas qu'elle renferme les éléments de l'eau, mais il faut en outre qu'elle possède au moins un oxhydrile, comme c'est le cas pour les alcools, dont la formule générale est $R-OH$.

Les alcools nous occuperont donc particulièrement dans l'étude de la déshydratation. Comme on le sait déjà, les alcools primaires se déshydratent moins facilement que les alcools secondaires et ceux-ci moins facilement que les alcools tertiaires. Les phénols qui contiennent un oxhydrile et se rapprochent des alcools tertiaires, par certaines propriétés, s'en distinguent en ce qu'ils ne se prêtent pas, comme eux, à une déshydratation aisée.

Lorsque la déshydratation intéresse plusieurs molécules différentes, il n'est plus nécessaire que l'une d'elles contiennent un oxhydrile; il arrive, dans des cas très nombreux de condensation, que l'un des composés fournit l'atome d'oxygène et l'autre les deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau éliminée. Ce cas se présente surtout dans les condensations que nous aurons à étudier dans la déshydratation par voie humide, c'est-à-dire les corps étant dissous. De pareilles condensations sont fréquentes entre les aldéhydes et les acétones d'une part, et, d'autre part, des composés tels que l'éther acétylacétique, l'éther malonique, etc. qui possèdent un groupement $-CH^2$, voisin de groupements électronégatifs $-CO^2R$, $-CO$, etc.



Les phénomènes de déshydratation par catalyse peuvent être divisés en deux groupes suivant qu'ils sont effectués par voie sèche, ou par voie humide.

Dans le premier cas, le catalyseur est solide et fixe à la température de l'expérience, la réaction porte sur la vapeur du composé à déshydrater que l'on fait passer sur le catalyseur porté à une température toujours bien supérieure à 100°, généralement peu inférieure ou même supérieure à 300°.

Dans le second cas, la réaction se fait en milieu liquide contenant souvent le catalyseur dissous, à une température généralement inférieure à 100°; il peut arriver que l'opération s'effectue sans aucun chauffage, et parfois même nécessite l'intervention d'un refroidissement artificiel.

Enfin, nous terminerons par l'étude d'un groupe de déshydratations par catalyse d'un intérêt, pour le moment plus théorique que pratique, celui de la déshydratation par les diastases hydratantes placées dans des conditions de réversibilité de leur mode d'action habituel.

CHAPITRE PREMIER

Déshydratation par voie sèche

Ce mode de déshydratation catalytique, de même que la déshydrogénation catalytique que nous avons étudiée précédemment, se rattache étroitement à l'étude de la pyrogénéation, par la température relativement élevée qu'il nécessite. Ce n'est en effet, tout au moins avec les catalyseurs peu actifs, qu'une pyrogénéation dont la température a été un peu abaissée par la présence du catalyseur.

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, le rôle de certains corps facilitant les phénomènes de décomposition

sous l'influence de la chaleur a été signalé depuis longtemps, nous en avons donné des exemples. Nous avons montré en outre que les phénomènes principaux observés, abstraction faite de ceux qu'entraîne une décomposition totale, aboutissaient à une déshydratation, à une déshydrogénation et, dans certains cas, à une perte d'acide carbonique. La déshydrogénation et la déshydratation paraissent être antagonistes; quand la déshydratation est considérable, il se produit peu ou pas d'hydrogène, inversement, une production importante d'hydrogène ne peut accompagner qu'une déshydratation faible ou nulle. Il semble que ce soit la même molécule d'eau qui participe aux deux phénomènes. C'est au moins ce qui paraît ressortir des expériences de M. Ipatiew qui a apporté une contribution particulièrement importante à l'étude de la décomposition des corps sous l'influence de la chaleur seule, ou en présence de catalyseurs variés.

Nous avons déjà extrait, de ses nombreuses expériences, les principaux résultats concernant la déshydrogénation.

Au cours de ses recherches résumées précédemment, M. Ipatiew, en 1902, eut l'occasion d'étudier l'action catalysante de morceaux de creusets de graphite (*graphit tiegel*) et il a reconnu que, contrairement aux catalyseurs dont il avait usé jusqu'ici (métaux divers), cette substance catalysait l'alcool éthylique surtout par déshydratation, plutôt que par déshydrogénation. En cherchant à élucider quel était le principe actif de cette catalyse, il reconnut que le graphite n'avait aucune action, tandis que l'alumine qui, comme on sait, rentre dans la composition de la masse du *graphit tiegel* possédait un pouvoir catalytique déshydratant très intense.

Il a alors étudié l'action de ce catalyseur, nouveau et inattendu, sur une foule d'alcools et dans des conditions variables de température et de pression. Ses expériences en vase clos ont donné des résultats intéressants et qui, comme nous le verrons, jettent une certaine lumière sur le mécanisme de la déshydratation catalytique des alcools.

D'une façon générale, les expériences de M. Ipatiew ont

un objet plus étendu que celui de la seule étude de la déshydratation : elles envisagent plutôt l'étude de la décomposition des alcools. Elles ne semblent pas avoir pour but de viser spécialement l'obtention des carbures éthyléniques par la déshydratation des alcools, tout au moins ne réalisent-elles pas les conditions les plus favorables pour arriver à ce résultat. La température choisie est le plus souvent trop élevée, ce qui complique la réaction; le passage des vapeurs d'alcool trop rapide, ce qui produit une déshydratation imparfaite.

Il faut reconnaître cependant que M. Ipatiew a apporté à l'étude de la déshydratation catalytique des alcools une contribution des plus importantes.

Peu après, M. Senderens a été conduit par une autre voie à des recherches du même ordre. Il a étudié une foule de corps au point de vue de leur action catalytique déshydratante qu'il a reconnue d'activité très diverse; il s'accorde à reconnaître, comme M. Ipatiew, que l'alumine est un des plus actifs; il a étudié les conditions d'action des plus importants des 72 catalyseurs qu'il a examinés.

Enfin, M. Bouveault qui, dès 1906, avait reconnu la remarquable activité de l'argile au point de vue catalyseur déshydratant, a fait connaître les résultats avantageux qu'il a obtenus dans la déshydratation des alcools, avec ce catalyseur, et en utilisant un appareil à catalyse identique à celui qu'il a proposé pour la déshydrogénation, mais où le cuivre est remplacé par des boulettes d'argile.

Actuellement, grâce à l'ensemble des travaux de ces savants qui vont être résumés dans ce qui va suivre, les chimistes sont en possession d'une méthode vraiment pratique de préparation des carbures éthyléniques par la déshydratation catalytique des alcools.

Catalyseurs déshydratants

Les corps susceptibles de produire une déshydratation catalytique des alcools sont très nombreux, mais d'activité et par suite d'importance très différente.

M. Senderens (127) dit en avoir essayé 72, parmi lesquels un grand nombre de sels : silicates, phosphates, sulfates, borates, arsénates, pyrophosphates, métaphosphates, fluosilicates, fluorures, etc... A cette longue série de sels, il faut ajouter des oxydes : magnésie, chaux, alumine, silice; des composés divers : charbon, phosphore rouge, etc. MM. Sabatier et Mailhe ont en outre étudié les propriétés déshydratantes d'un grand nombre d'autres oxydes métalliques. M. Ipatiew a surtout opéré avec l'alumine, et M. Bouveault a trouvé dans l'argile le meilleur catalyseur déshydratant connu jusqu'ici.

Variation d'activité. — En dehors d'un certain coefficient d'activité variable avec chacun d'eux et dépendant de leur nature chimique, les catalyseurs déshydratants présentent des différences très grandes résultant de leur mode de préparation, de leur état physique, et plus spécialement de la température à laquelle ils ont été soumis avant leur emploi.

Ce fait a été signalé d'abord par M. Ipatiew (128) qui a annoncé que l'alumine perd ses propriétés déshydratantes lorsqu'elle a été soumise pendant longtemps à une température élevée et qu'elle est devenue, par là, insoluble dans les acides et les alcalis dilués. Si la propriété déshydratante n'est pas complètement détruite, elle ne s'exerce qu'à température plus élevée, en même temps il se forme de l'hydrogène et des réactions secondaires en proportion d'autant plus considérable que la température est plus élevée.

C'est précisément ce qu'a constaté M. Senderens qui a étudié particulièrement chez la silice et l'alumine cette variation dans les propriétés catalytiques sous l'influence de la température; M. Lemoine a fait la même étude pour le charbon (braise des boulangers).

La modification produite par la chaleur et qui sans doute correspond à une polymérisation corrélative d'une déshydratation plus ou moins avancée, se traduit non seulement par une rapidité de déshydratation plus faible des

alcools en expérience, mais aussi par une élévation de la température à laquelle la déshydratation devient possible. Et, de plus, on constate une modification dans la nature de l'action catalytique : en même temps que s'atténue la capacité déshydratante du catalyseur on voit apparaître la propriété déshydrogénante dans une proportion d'autant plus considérable que la propriété déshydratante est plus amoindrie :

Voici quelques expériences tirées du travail de M. Senderens :

Un échantillon de silice (A) obtenue par précipitation du silicate de sodium au moyen de l'acide chlorhydrique, soigneusement lavée, puis desséchée et déshydratée ensuite par une calcination modérée a été comparée au point de vue de son activité catalysante sur l'alcool éthylique avec la même silice portée au rouge blanc pendant 6 heures.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Température à laquelle la réaction commence	Ethylène p. 100	Hydrogène p. 100
Silice (A).	280°	99,5	»
» calcinée 6 h.	390°	82,9	17,1

Du quartz hyalin pulvérisé et le même échantillon de quartz calciné 6 heures au rouge blanc ont donné :

	Température à laquelle commence la réaction	Ethylène p. 100	Hydrogène p. 100
Quartz pulv.	460°	47,9	52,1
» calciné 6 h.	480°	4,8	95,2

Avec l'alumine, les résultats obtenus parlent dans le même sens :

	Température à laquelle commence la réaction	Ethylène p. 100	Hydrogène p. 100
Alumine légèrement calcinée	275°	99,5	»
Alumine calcinée 6 h. au rouge blanc.	420°	88,0	12,00

Des différences d'action du même ordre entre corps de même composition chimique mais d'état moléculaire différent ont été encore signalées par M. Senderens avec le phosphore rouge.

Un échantillon d'un certain phosphore déshydratait l'alcool éthylique dès 215°, tandis qu'un deuxième échantillon, d'un rouge plus foncé, à grains plus grossiers et à reflets cristallins, n'exerçait la même action qu'au-dessus de 260°.

Des faits analogues ont été observés par M. Senderens (129) avec le sulfate de calcium et divers silicates d'aluminium.

Du gypse pulvérisé et chauffé à 420° donnait, avec l'alcool éthylique, un dégagement gazeux de 13^{cm³} par minute contenant 94,4 p. 100 d'éthylène. L'anhydrite (sulfate de chaux anhydre) est beaucoup moins actif : à 460°, la vitesse du dégagement gazeux est à peine de 0^{cm³},5 par minute, et le gaz ne contient que 14,3 p. 100 d'éthylène, le reste étant, presque en totalité, de l'hydrogène. Le gypse, préalablement calciné, voit ses propriétés modifiées de manière à les rapprocher de celles manifestées par l'anhydrite.

Le phosphate bicalcique, divers silicates d'alumine, étudiés au même point de vue, ont donné des résultats du même ordre.

Il faut encore rapprocher de ces expériences, celles effectuées par M. Lemoine avec la braise de boulanger et que nous avons résumées à propos de la déshydrogénation.

Appareils pour la déshydratation catalytique

Dans ses expériences à la pression ordinaire, M. Ipatiew faisait passer la vapeur de l'alcool à étudier à travers un tube de verre ou de cuivre rempli de fragments du catalyseur choisi. Le même dispositif a été employé par M. Senderens et les autres savants qui se sont occupés de cette action. C'est, en somme, avec les modifications par-

ticulières à chaque expérimentateur, la dispositif employé par MM. Sabatier et Senderens dans leurs recherches sur l'hydrogénation catalytique.

M. Bouveault conseille l'emploi de l'appareil qu'il a imaginé pour la déshydrogénation et qui a été décrit plus haut. Il suffit de remplacer le cuivre par des boulettes d'argile d'un centimètre cube environ, séchées dans un courant d'air à 300°. Si l'on fait arriver sur ce catalyseur chauffé à 300° des vapeurs d'un alcool, elles sont intégralement décomposées en eau et hydrocarbure éthylénique. Pour éviter le retour de l'eau dans le ballon contenant l'alcool à déshydrater, il est avantageux de faire arriver la pointe inférieure de la colonne de rectification dans un ballon spécial où l'eau se condense. Ce dispositif est extrêmement avantageux.

M. Ipatiew a en outre étudié la déshydratation des alcools sous pression, et a utilisé, à cet effet, l'appareil à parois résistantes construit spécialement pour le chauffage à haute température sous de fortes pressions et que nous avons décrit sommairement (p. 17).

Température de déshydratation et activité des différents catalyseurs

La température minima à atteindre pour réaliser la déshydratation d'un alcool donné varie nécessairement avec chaque catalyseur, et, pour un même catalyseur, avec son activité.

La vitesse de la réaction augmente ensuite par une élévation de température, pour atteindre un maximum à partir duquel la température peut encore s'élever sans troubler sensiblement la réaction, mais sans avantage ni en rendement, ni en rapidité.

D'une façon assez générale la température d'action et l'activité déshydratante sont intimement liées : plus l'activité d'un catalyseur donné est grande et plus est basse la température à laquelle s'effectue la déshydratation.

C'est ce qui semble résulter de l'examen des expériences des divers auteurs. M. Ipatiew, en se servant de l'alumine comme catalyseur, opérait entre 300 et 550°, tandis que M. Senderens se maintenait entre 300 et 400°. Les rendements en carbure éthylénique, considérés au point de vue de la pureté du produit, diffèrent peu; cependant on ne voit aucun avantage à élever la température plus qu'il n'est nécessaire, et il semble que dans les expériences de M. Ipatiew, la température utile ait été dépassée. Mais il faut remarquer que M. Ipatiew ne se proposait pas uniquement d'obtenir des carbures éthyléniques, mais d'étudier la décomposition des alcools à des températures diverses.

Les différents catalyseurs agissent évidemment à des températures différentes. La déshydratation de l'alcool éthylique se produit déjà à 215° avec le phosphore rouge; avec le phosphate d'alumine, le dégagement d'éthylène commence vers 330° et devient abondant à 380°; avec certains échantillons de silice à 340°; avec le sulfate de chaux vers 400°, etc.

M. Senderens a étudié toute une série de phosphates au point de vue catalytique (130), et cette étude lui a permis de les classer de la façon suivante par ordre d'activité croissante : phosphate disodique fondu, phosphate tricalcique, phosphate de cuivre, phosphate bicalcique, pyrophosphate de magnésie, phosphate de nickel, phosphate d'alumine.

Les trois premiers sont des catalyseurs assez médiocres qui n'agissent qu'au voisinage de 400°, en donnant, en même temps que le carbure éthylénique, une assez forte proportion d'hydrogène. Des quatre autres, le phosphate d'alumine a paru le plus actif.

M. Senderens explique cette différence dans l'action catalytique des divers phosphates par l'action propre des bases : chaux, magnésie, alumine.

La chaux est peu déshydratante, surtout déshydrogénante; à son contact, la décomposition de l'alcool commence seulement à 410°.

La magnésie agit à 400° et donne une plus forte proportion d'éthylène.

L'alumine déshydrate l'alcool déjà à 360° et le gaz obtenu renferme 67 p. 100 d'éthylène (a).

M. Senderens (130) ajoute alors pour compléter son explication : « on conçoit que lorsque l'acide phosphorique, dont le phosphore dédouble les alcools en eau et carbure éthylénique, se trouvera uni à un oxyde qui agit dans un sens différent, le phosphate qui en résulte aura sur les alcools un pouvoir catalyseur moindre que lorsque l'oxyde agit dans le même sens. On s'explique, dès lors, que le phosphate d'alumine l'emporte sur les deux autres phosphates ».

Nous partageons volontiers la manière de voir de M. Senderens en ce qui concerne l'influence des propriétés propres des bases dans l'action totale des sels ; mais ce qu'il dit relativement à l'acide phosphorique « dont le phosphore dédouble les alcools en eau et carbure éthylénique », ne nous paraît nullement démontré. Il semble même, d'après ce que dit M. Senderens, deux pages avant, que le phosphore libre et le phosphore combiné dans l'acide phosphorique ne doivent pas être confondus au point de vue de leur activité catalytique déshydratante. A supposer que dans un sel l'activité catalytique de l'acide et de la base s'ajoutent, ce qui paraît exact dans une certaine mesure, il ne s'ensuit pas, et rien n'autorise à penser, que la même propriété additive existe entre l'activité catalytique des éléments qui composent l'acide ou la base.

Une remarque assez importante, c'est que, bien que les catalyseurs déshydratants possèdent des activités très différentes, ils n'accusent aucune spécificité, c'est-à-dire que leur action vis-à-vis des divers alcools reste dans le même rapport pour chacun d'eux ; en d'autres termes, si un catalyseur est plus actif que d'autres pour déshydrater l'alcool éthylique, il sera également plus actif pour

(a) Dans d'autres expériences que nous avons eu l'occasion de citer M. Senderens a obtenu une proportion d'éthylène beaucoup plus élevée et sensiblement théorique (v. p. 131).

déshydrater l'alcool propylique ou les autres alcools, et l'utilité du catalyseur au point de vue du rendement en carbure éthylénique est toujours en rapport direct avec son activité.

On ne retrouve pas ici des différences comme il en existe dans l'hydrogénation catalytique où le nickel, toujours le plus actif, n'est pas toujours le plus utile, soit qu'il dépasse dans certains cas le but cherché, soit qu'il produise des réactions secondaires gênantes.

Il suit de là qu'il n'y a aucune utilité à étudier un grand nombre de catalyseurs, les plus actifs sont seuls intéressants.

Les impuretés accompagnant le catalyseur peuvent n'avoir aucune influence sur son action; il en est ainsi, par exemple, des sels de sodium qui souillent l'alumine précipitée, par suite d'un lavage imparfait. Mais d'autres composés, en particulier les métaux, peuvent, à faible dose, modifier assez notablement les produits de la réaction. M. Senderens cite l'exemple suivant :

Du quartz hyalin, qui est surtout un catalyseur déshydratant, pulvérisé dans un mortier de fer avait donné, dans la catalyse de l'alcool éthylique, un gaz contenant 92 p. 100 d'hydrogène et la réaction commençait à 350°. Ce résultat bizarre était dû à la présence de parcelles de fer en petite quantité (0 gr. 358) détachées du mortier pendant la pulvérisation. Le même quartz, débarrassé de ce fer par lavage à l'acide chlorhydrique, ne décomposait l'alcool éthylique qu'à partir de 460° et donnait un mélange gazeux formé de 47,9 p. 100 d'éthylène et 52 p. 100 d'hydrogène seulement.

Durée de l'activité des catalyseurs. — Les savants qui se sont occupés de la catalyse déshydratante ne nous ont pas donné de documents précis permettant de juger de la durée de l'activité des catalyseurs.

Pourtant le fait qu'on ne trouve nulle part mention de l'usure d'un catalyseur donne à penser que leur action peut se continuer longtemps sans atténuation sensible.

C'est ce qui résulte implicitement de ce que nous dit M. Senderens (131) qui a pu déshydrater toute une série d'alcools « en se servant toujours du même phosphate d'alumine, qui s'était très légèrement charbonné durant cette longue série d'opérations, mais qui avait conservé à la fin la même activité qu'au début ».

M. Bouveault, de son côté, décompose un kilogramme d'alcool avec un tube à catalyse (argile) de moins d'un mètre sans mentionner une diminution d'activité du catalyseur. M. Ipatiew dit, sans spécifier davantage, que l'activité du *graphit tiegel* dure très longtemps.

Il est donc permis de supposer que les catalyseurs déshydratants conservent longtemps leur activité, ce qui s'explique bien par la grande volatilité des produits formés et l'absence de réactions secondaires.

Dans un cas cependant, dans la déshydratation du cyclohexanol par le phosphore rouge, M. Senderens signale la formation, à côté du cyclohexène, de produits liquides, à point d'ébullition très élevé, qui restent dans le tube, et qui, en mouillant le phosphore, le rendent inapte à de nouvelles préparations.

Influence de la pression. — Le fait signalé dans l'étude de la déshydrogénation sous-pression se retrouve ici pour la déshydratation : la pression retarde la déshydratation, ou en d'autres termes, élève la température à laquelle la déshydratation s'effectue.

M. Ipatiew a montré en effet que l'alcool éthylique se déshydratait vers 330° en présence d'alumine, à la pression ordinaire, tandis que la déshydratation du même alcool, en vase clos, et en présence du même catalyseur, ne commençait qu'à 400°. Mais ce n'est pas là le seul fait intéressant observé par M. Ipatiew; il a reconnu en même temps que la déshydratation ne s'effectuait pas suivant le même processus, ou tout au moins qu'on constatait un stade de déshydratation qui échappait à l'observation dans les opérations faites à la pression ordinaire.

Ce stade de déshydratation consiste dans la formation d'eau et d'éther-oxyde, suivant l'équation



car la réaction est réversible.

En élevant davantage la température, l'oxyde d'éthyle est décomposé à son tour, en présence du catalyseur, en éthylène et alcool régénéré :



De telle sorte que les produits finaux sont les mêmes qu'à la pression ordinaire; mais les produits intermédiaires nous éclairent sur un processus qu'il eût été difficile de deviner.

Les opérations sous pression ont permis encore à M. Ipatiew de se rendre compte qu'une température élevée et un long chauffage ne sont pas avantageux pour la préparation des carbures éthyléniques. L'opération en tube ouvert qui permet aux produits formés de sortir aussitôt du champ de la réaction conduit à de bien meilleurs résultats en rendant presque nulle la formation de réactions secondaires.

Théorie de la déshydratation catalytique par voie sèche

L'explication la plus simple, qui se présente à l'esprit, du rôle des catalyseurs déshydratants, est de supposer qu'ils doivent leur activité à leur propriété de former des hydrates instables qui, par leur formation et leur décomposition alternatives, accélèrent le processus de déshydratation des alcools qui se produit sans catalyseur à une température plus élevée.

On peut supposer en effet que la vapeur de l'alcool, à la température de l'expérience, possède une tension de dissociation, si faible soit-elle, en eau et carbure éthylénique, la formation d'hydrate du catalyseur rompt cet équilibre en faveur de la dissociation. D'autre part, la grande vola-

tilité du carbure éthylénique achève la séparation complète en l'éliminant rapidement du champ de la réaction.

Cette manière de voir s'accorde bien avec le fait que les catalyseurs déshydratants les plus actifs, alumine, argile, etc., sont susceptibles de former des hydrates ne perdant leur eau qu'à température élevée; elle s'accorde également avec la perte d'activité du catalyseur qui résulte d'une calcination prolongée, laquelle, comme on sait, a pour résultat de lui enlever la propriété de s'hydrater à nouveau.

Il faut remarquer toutefois que cette explication n'est guère satisfaisante dans le cas du phosphore rouge qui cependant s'est montré, dans les expériences de M. Sendrens, un catalyseur assez efficace.

Une autre question se pose concernant les produits immédiats de la déshydratation; la formation simultanée d'eau et de carbure éthylénique est-elle l'unique stade de cette réaction?

Il est possible qu'il en soit ainsi dans certains cas; mais les observations de M. Ipatiew montrent d'une façon non douteuse que les choses ne se passent pas toujours ainsi.

En opérant en vases clos, ce savant a constaté, avec l'alcool éthylique et plusieurs autres alcools, la formation d'éther-oxyde précédant la déshydratation en carbure éthylénique et eau. On a donc d'abord :



Puis à une température plus élevée, l'éther-oxyde se décompose en carbure éthylénique et alcool régénéré :



Cette déshydratation des alcools avec soudure de deux molécules n'avait pas été remarquée d'abord par M. Ipatiew dans les expériences faites à la pression ordinaire. C'est qu'en effet, la proportion d'éther-oxyde trouvée dans ces conditions est toujours très faible, et il n'a pu constater sa formation que lorsque son attention fut spéciale-

ment attirée sur ce point par le résultat de ses expériences en vase clos.

Il paraît donc assez légitime de supposer que la déshydratation des alcools se fait en deux temps : 1° formation d'éther-oxyde avec départ d'une molécule d'eau ; 2° décomposition de l'éther-oxyde en carbure éthylénique et alcool régénéré. Mais sans doute, dans les opérations faites à la pression ordinaire, les températures convenables pour la formation d'éther-oxyde et sa décomposition sont très voisines, ce qui explique que, pratiquement, elles paraissent se résumer en une simple déshydratation de l'alcool en eau et carbure éthylénique.

Il y a ici un rapprochement à faire entre ce processus de déshydratation et celui opéré par l'acide sulfurique, qui suivant les conditions de concentration donne avec l'alcool éthylique, soit l'éther-oxyde, $(C^2H^5)^2O$, soit directement l'éthylène, $CH^2=CH^2$.

Résultats obtenus dans la déshydratation catalytique des alcools par voie sèche

L'ensemble des recherches effectuées dans ces dernières années sur la déshydratation catalytique des alcools a eu pour résultat de mettre entre les mains des chimistes un excellent mode de préparation des carbures éthyléniques correspondant à ces alcools.

L'appareil qui se prête le mieux à cette préparation est celui indiqué par M. Bouveault et dont nous avons donné plus haut la description (p. 108). Tous les alcools étudiés, chauffés à 300° dans l'appareil de M. Bouveault se sont déshydratés régulièrement, sous l'influence catalytique de l'argile, en eau et carbure éthylénique, sans formation de produits secondaires.

Toutefois, à partir des alcools en C^4 , on constate la formation de plusieurs carbures éthyléniques isomères qui prennent naissance par isomérisation sous l'influence du catalyseur. La formation de plusieurs carbures éthylé-

niques isomères, dans la déshydratation des alcools, avait déjà été observée, en particulier dans les déshydratations effectuées avec le chlorure de zinc, elle se produit d'une façon constante dans la déshydratation par voie sèche. Elle a été signalée par M. Ipatiew, par M. Sendereus et par M. Bouveault.

M. Ipatiew a reconnu que l'alumine était capable de produire l'isomérisation de divers carbures éthyléniques.

Nous indiquerons ci-dessous, lorsqu'il y aura lieu, les particularités de déshydratation des principaux alcools étudiés.

Comme on le sait déjà, les alcools primaires se déshydratent moins facilement que les alcools secondaires, et ceux-ci plus difficilement que les alcools tertiaires. M. Ipatiew a essayé, au cours de ses expériences en vase clos, de donner des mesures approximatives de la vitesse de déshydratation des diverses classes d'alcools, à l'aide des variations de pression en fonction du temps, observées au cours de la déshydratation. Il a trouvé que les alcools tertiaires se déshydratent 8 fois plus vite que les alcools secondaires, et ceux-ci 4 fois plus vite que les alcools primaires.

Alcool méthylique, CH^3OH (132). — M. Ipatiew a chauffé l'alcool méthylique en tube fermé en présence d'alumine à 520° ; il a observé la formation d'oxyde de méthyle, lequel se décompose à son tour en eau, formène, avec dépôt de charbon.

Cet alcool se déshydrate sans former de carbure éthylénique, ce que sa formule permettait de prévoir

Alcool éthylique, $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{OH}$. — Cet alcool se déshydrate très facilement en donnant de l'éthylène, $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$, avec beaucoup de régularité. Il a servi de sujet d'étude aux différents savants qui se sont occupés de la question de la déshydratation catalytique, et sa décomposition en eau et éthylène a été observée avec de nombreux catalyseurs.

Nous avons signalé la formation d'oxyde d'éthyle, $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$,

en tube fermé en présence d'alumine, et la décomposition de cet oxyde en éthylène et alcool régénéré.

Alcool propylique, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—OH}$. — La transformation en propylène se fait avec d'excellents rendements.

Alcool butylique normal, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{OH}$. — MM. Le Bel et Greene ont trouvé que la déshydratation par le chlorure de zinc donne le butène-1, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}=\text{CH}^2$, et le butène-2, $\text{CH}^3\text{—CH}=\text{CH—CH}^3$.

M. Senderens, en opérant avec le phosphate d'alumine, a obtenu un mélange gazeux formé de butène-1 (73 p. 100) et d'isobutylène, $(\text{CH}^3)^2=\text{C}=\text{CH}^2$ (27 p. 100). Le principe de la méthode qui lui a servi pour cette analyse a été donné antérieurement.

M. Ipatiew avait observé des résultats analogues (133).

Alcool isobutylique primaire, $\text{CH}^3\text{—CH}(\text{CH}^3)\text{—CH}^2\text{OH}$. — M. Ipatiew (134) a étudié la déshydratation de l'alcool isobutylique par les morceaux de creusets de graphite (*graphit tiegel*) ainsi que par l'alumine et reconnu, dans les deux cas, une formation abondante de butylène.

D'après M. Senderens (135) cet alcool donne, par sa déshydratation, les mêmes carbures que le précédent en proportions un peu différentes : 68,5 p. 100 d'isobutylène et 31,5 p. 100 de butène-1.

Alcool amylique de fermentation. — Cet alcool, mélange de méthyl-2-butanol-4 et de méthyl-2-butanol-1, a fourni à M. Ipatiew (135), avec l'alumine comme catalyseur, un mélange de carbures éthyléniques isomères formés principalement de méthyl-2-butène-1, $\text{C}^2\text{H}^5\text{—C}(\text{CH}^3)=\text{CH}^2$, et de méthyl-2-butène-3, $(\text{CH}^3)^2\text{—CH—CH}=\text{CH}^2$, avec une petite quantité d'un troisième isomère, le triméthyl-éthylène, $\text{CH}^3\text{—CH}=\text{C}=(\text{CH}^3)^2$.

M. Senderens, avec le phosphate d'alumine, annonce les mêmes résultats; il ajoute aux carbures précédents le pentène-1, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CH}=\text{CH}^2$.

Les *alcools secondaires* se déshydratent avec plus de facilité et plus de régularité que les alcools primaires.

Alcool isopropylique, $\text{CH}^3\text{—CHOH—CH}^3$. — M. Ipatiew (132) en opérant en tube scellé, à 400° , avec l'alumine, a obtenu de l'oxyde de propyle; en outre, un produit liquide non saturé, indéterminé, et un gaz formé presque exclusivement de propylène (97 p. 100).

A 300° , avec le phosphate d'alumine, M. Senderens (130) a obtenu un excellent rendement en propylène pur.

Avec la braise de boulanger, qui est un catalyseur de déshydratation moins parfait que l'alumine ou l'argile, M. Lemoine (121) signale la formation d'un gaz contenant 5 p. 100 d'hydrogène, et 71 p. 100 de carbures éthyléniques formés pour la plus grande partie de triméthylène, mêlé de propylène. L'opération était effectuée à 380° .

Alcool octylique secondaire, $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}$. — Sa déshydratation a fourni à M. Senderens l'octène- α :



Cyclohexanols. — Les cyclohexanols se prêtent à une déshydratation très facile par les catalyseurs, en donnant sans réaction secondaire appréciable, le ou les cyclohexènes attendus.

Le cyclohexanol donne le cyclohexène, C^6H^{10} .

L'ortho-méthylcyclohexanol donne un mélange de méthylcyclohexènes, les isomères Δ_1 et Δ_2 ; le métaméthylcyclohexanol, un mélange des isomères Δ_2 et Δ_3 , enfin le paraméthylcyclohexanol, uniquement l'isomère Δ_3 , le seul qui soit théoriquement possible.

Le diméthyl-3-4-cyclohexanol donne un mélange des deux diméthyl-3-4-cyclohexènes Δ_3 et Δ_4 .

Le menthol, $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, donne un produit non saturé, qui d'après M. Senderens (130) pourrait bien être un mélange de deux menthènes Δ_2 et Δ_3 .

Le bornéol donne du bornylène (136), etc.

Les *alcools tertiaires* se déshydratent avec une facilité particulière.

L'alcool amylique tertiaire, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—COH} : (\text{CH}^3)^3$,

donne du triméthyléthylène, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—C}(\text{CH}^3)=\text{CH}^2$, aussi bien avec l'alumine (Ipatiew) qu'avec le phosphate d'alumine (Senderens).

Glycols. — M. Ipatiew (136) a étudié la déshydratation de quelques glycols par l'alumine.

Le glycol éthylénique, $\text{CH}^2\text{OH—CH}^2\text{OH}$ lui a fourni principalement de l'aldéhyde éthylique qui se polymérise rapidement en paralaldéhyde; il se forme en même temps un peu de crotonaldéhyde provenant vraisemblablement de l'aldol engendré par condensation de l'aldéhyde éthylique.

La pinacone, $\text{OHC}(\text{CH}^3)^2\text{—C}(\text{CH}^3)^2\text{OH}$, donne, par perte d'eau, la pinacoline, $(\text{CH}^2)^3\text{C—CO—CH}^3$, déshydratation analogue à celle que subit le même corps sous l'influence de l'acide sulfurique dilué.

Glycérine. — Enfin, nous rappellerons que M. Senderens (127) opère la déshydratation catalytique de la glycérine en chauffant ce corps dans un ballon avec de l'alumine ou du sulfate d'alumine. Il distille de l'acroléine et de l'eau avec un peu de glycérine non décomposée; mais en même temps il se produit par déshydratation externe, entre plusieurs molécules, des polyglycérines visqueuses, qui sans doute doivent gêner ensuite l'action déshydratante du catalyseur.

Cette déshydratation, comme nous l'avons fait observer, n'est pas à proprement parler d'ordre catalytique, tout au moins ne l'est pas plus que la déshydratation bien connue par le bisulfate de potasse. On n'y retrouve pas la disproportion entre la masse du catalyseur et celle du produit qu'il est susceptible de transformer. Cette disproportion est cependant nécessaire pour que le rôle intermédiaire du catalyseur y apparaisse nettement; sinon la réaction paraît se passer entre un nombre égal de molécules du produit à déshydrater et du catalyseur; or, s'il fallait faire rentrer les réactions de cette sorte dans le domaine de la catalyse pour la seule raison que le catalyseur ne semblé

pas altéré à la fin de la réaction, la catalyse verrait son domaine singulièrement étendu et perdrait un des caractère particuliers qui ont servi à la distinguer.

CHAPITRE II

Déshydratation par voie humide

La difficulté que nous avons signalée au début de distinguer entre les phénomènes catalytiques ou non catalytiques, se montre ici encore plus nettement que dans les cas précédemment étudiés.

Dans les exemples si nombreux et si variés de déshydratation par voie humide connus aujourd'hui, on trouve, en effet, tous les degrés dans les proportions du déshydratant et du déshydraté; par exemple, entre une déshydratation effectuée par l'acide sulfurique à la dose d'un centième de molécule et une autre déshydratation où le même acide est employé en quantité équimoléculaire, on peut trouver une série complète où toutes les proportions intermédiaires seront représentées. Où commencerait et où finirait la catalyse dans une pareille série.

On serait donc conduit à envisager comme catalytiques toutes les déshydratations où le catalyseur ne paraît pas subir d'altération au cours de son fonctionnement. Mais il semble difficile et contraire à l'idée qu'on se fait des réactions catalytiques d'admettre, dans ce groupe, les réactions équimoléculaires, et, *à fortiori*, celles où l'agent de la réaction est représenté par un nombre de molécules plus considérable que celui du composé à déshydrater.

Les composés chimiques susceptibles de provoquer des déshydratations sont extrêmement nombreux; citons-en quelques-uns : les acides minéraux, acides sulfurique, chlorhydrique; certains acides organiques, acides formi-

que, acétique, oxalique, sulfobenzoïque, etc.; de nombreux anhydrides et chlorures d'acides, chlorures de phosphore, chlorure d'acétyle, anhydride phosphorique, anhydride acétique, etc.; de nombreux chlorures métalliques, chlorures d'aluminium, de calcium, de zinc, de fer, etc.; des alcalis, potasse, soude, ammoniacque, amines, etc.

Tous ces déshydratants peuvent théoriquement jouer le rôle de catalyseurs, sauf cependant, par définition, ceux qui, comme les chlorures et les anhydrides d'acides, sont décomposés par l'eau provenant de la déshydratation et dont l'action se trouve par là même limitée.

Les réactions produites par ce groupe de déshydratants sont très nombreuses; citons-en quelques-unes : éthérisation des alcools par les acides, formation des éthers-sels, — éthérisation des alcools entre eux, formation des éthers-oxydes, — éthérisation des alcools par les aldéhydes, formation des acétals, — éthérisation interne des alcools polyvalents, — condensation d'aldéhydes entre elles, crotonisation, — condensation des hydrols, des aldéhydes avec les composés contenant un groupement CH^2 voisin de radicaux électro-négatifs, tels que l'éther malonique, l'éther acétylacétique, — formation des lactones, par déshydratation de certains acides-alcools, — condensation des aldéhydes avec les sels de sodium des acides, — condensation des aldéhydes et des acétones avec les amines, etc., etc. Toutes ces réactions sont classiques.

Mais si toutes sont susceptibles en principe d'être effectuées catalytiquement, on ne peut dire que, dans la pratique, ce soit suivant ce mode qu'on les réalise le plus souvent, par ce que, comme nous l'avons fait remarquer, la proportion du déshydratant est généralement très élevée.

Nous choisirons seulement quelques cas les plus typiques de déshydratation catalytique en les groupant sous deux chefs : déshydratations produites par les catalyseurs acides, déshydratations produites par les catalyseurs alcalins.

Déshydratations par les catalyseurs acides. — Ce sont les plus nombreuses et aussi les plus importantes.

L'exemple, peut-être le plus anciennement connu et le mieux étudié, est celui de la formation d'oxyde d'éthyle par éthérification de l'alcool éthylique sous l'action de l'acide sulfurique.

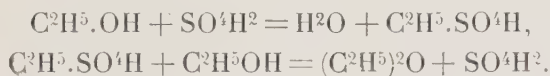
C'est à Williamson (137) que sont dues les recherches classiques qui ont élucidé le rôle de l'acide sulfurique dans cette importante réaction.

Nous rappellerons les principales conclusions de son travail.

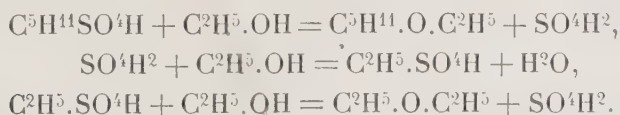
Il a d'abord montré que la déshydratation qui conduit de l'alcool à l'oxyde d'éthyle ne se fait pas directement suivant l'équation :



mais par l'intermédiaire d'une double réaction où le rôle auxiliaire catalyseur de l'acide sulfurique est bien mis en évidence. Il y a d'abord fixation de l'acide sulfurique sur l'alcool pour donner l'acide éthysulfurique et en second lieu réaction de l'alcool sur l'acide éthysulfurique, qui aboutit à la formation de l'oxyde d'éthyle et à la régénération de l'acide sulfurique :



Pour mieux mettre en lumière ce processus, il remplace l'acide éthysulfurique par l'acide amylsulfurique et sur ce dernier, chauffé à 130-140°, il fait tomber de l'alcool ordinaire ; il recueille alors à la distillation, d'abord de l'éther-oxyde amyléthylîque, et plus tard, quand tout l'alcool amylique a été utilisé, de l'oxyde d'éthyle :



A la vérité, on tend plutôt maintenant à attribuer au sulfate d'éthyle neutre, $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{SO}^4$, le rôle que Williamson

attribuait au sulfate acide. Dans cette hypothèse, c'est ce sulfate neutre qui réagit sur l'alcool pour donner de l'éther-oxyde et régénérer du sulfate acide d'éthyle, lequel reproduit le sulfate neutre et ainsi de suite. On évite ainsi la mise en liberté d'acide sulfurique peu compatible avec le dégagement abondant de vapeur d'eau qui accompagne celui de l'oxyde d'éthyle.

Un mode de préparation de l'éther proposé plus récemment, et où l'acide benzène-sulfonique remplace l'acide sulfurique, semble donner raison à cette seconde manière de voir.

Quoi qu'il en soit, les explications de Williamson n'en ont pas moins éclairé d'une façon intéressante le rôle des acides auxiliaires dans les nombreuses éthérifications où ils sont journellement utilisés et parmi lesquelles nous citerons, outre la formation des éthers-oxydes, celle des éthers-sels dérivés d'acides organiques, celle des acétals, véritables éthers d'aldéhydes, celle des lactones ou éthers-sels internes, etc.

Déshydratation par les catalyseurs alcalins. — Comme les acides, les alcalis interviennent dans de nombreuses réactions pour provoquer des condensations avec déshydratation. Dans le plus grand nombre de cas ce sont des aldéhydes ou des acétones qui se condensent avec des amines ou avec des corps contenant un groupe CH^2 voisin de radicaux électro-négatifs puissants.

Il est assez rare du reste que ces réactions revêtent le caractère nettement catalytique car le plus souvent les quantités d'alcali employées sont trop grandes pour répondre à la définition du catalyseur tel que nous l'avons envisagé.

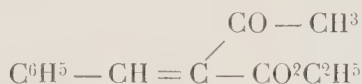
Le cas le plus typique de catalyse par les alcalis nous est fourni par les travaux de Knœvenagel (138) sur le rôle de certaines bases organiques secondaires, notamment la diéthylamine, la pipéridine, dans de nombreuses condensations effectuées entre des aldéhydes et des composés analogues à l'éther malonique ou l'éther acétylacétique, c'est-à-dire

possédant le CH² voisin des groupements électronégatifs.

C'est du reste Hantzsch, le premier, qui a appelé l'attention sur le rôle des amines et de l'ammoniaque dans la condensation des aldéhydes avec l'éther acétylacétique, mais Knœvenagel a beaucoup développé cette étude.

Voici un exemple de condensation, avec la pipéridine comme catalyseur :

On mélange 1 mol. gramme d'éther acétylacétique et 1 mol. gramme de benzaldéhyde, on refroidit à — 5°, puis on ajoute par petites quantités 1 gr. de pipéridine dissoute dans 2^{cm}³ d'alcool. Lorsque toute la pipéridine a été ajoutée on maintient 12 à 24 heures à cette température de — 5°. Après ce temps le tout est pris en une masse de cristaux d'éther benzyldène-acétylacétique :

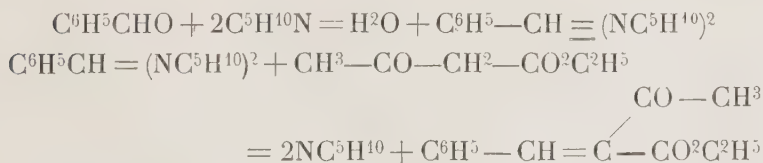


Des eaux-mères on peut encore obtenir une nouvelle quantité du même corps par addition d'une très faible quantité de pipéridine.

Le rendement est de 95 p. 100.

Il est vraisemblable que le processus est le suivant :

Il y a d'abord condensation de l'aldéhyde avec la pipéridine, puis réaction de ce produit de condensation sur l'éther acétylacétique avec régénération de la pipéridine qui peut ainsi recommencer un nouveau cycle de réaction :



Un très grand nombre de condensations du même ordre ont été réalisées par Knœvenagel et ses élèves avec, d'une part les aldéhydes suivantes : formaldéhyde, acétaldéhyde, isobutyraldéhyde, isovaléraldéhyde, œnanthol,

benzaldéhyde, p. chlorobenzaldéhyde, o. nitrobenzaldéhyde, m. nitrobenzaldéhyde, p. nitrobenzaldéhyde, aldéhydes salicylique, anisique, p. tolylique, cinnamique, cuminique, pipérenal, furfural; et, d'autre part, l'éther acétylacétique, l'éther malonique, l'éther benzoylpyrotartrique, l'éther benzoylacétique, l'éther acétonedicarbonique, l'acétylacétone, la benzoylacétone, l'éther cyanacétique.

Comme on le voit, dans les exemples de déshydratation catalytique que nous avons choisis parmi les plus typiques, ce n'est pas à une simple action de contact ni de présence que l'on doit attribuer l'effet produit par les catalyseurs. Qu'ils soient acides ou basiques, ils agissent toujours grâce à la formation d'un composé intermédiaire dans lequel ils se trouvent engagés momentanément, pour être libérés ensuite dans un deuxième temps de la réaction; ce qui leur permet de poursuivre le même cycle plus ou moins longtemps suivant l'influence plus ou moins grande des réactions secondaires qui accompagnent toujours la réaction principale.

CHAPITRE III

Déshydratation par les diastases

Il n'existe pas à proprement parler de diastases déshydratantes, tout au moins, on n'en connaît pas dont la déshydratation soit la principale fonction. Néanmoins depuis quelques années des travaux assez nombreux sont venus apporter des faits expérimentaux variés en faveur de la réversibilité des diastases hydrolysantes, c'est-à-dire de la possibilité, pour ces ferments solubles, de recombinaison, par déshydratation, les principes immédiats qu'ils avaient séparés par la mise en jeu de leur fonction principale, l'hydratation.

C'est à ce titre que nous aurons à nous occuper de ces diastases hydrolysantes; par la réaction inverse dont elles sont susceptibles, elles rentrent dans le cadre de l'étude des déshydratations par catalyse.

La découverte de la réversibilité des diastases n'a fait que confirmer la déduction logique que l'on pouvait tirer de faits déjà connus. Plusieurs chimistes avaient remarqué depuis longtemps déjà que les produits d'hydrolyse des diastases s'opposent à leur action; si donc ces produits ne sont pas éliminés au fur et à mesure de leur production, la réaction doit nécessairement aboutir à un équilibre. Cet équilibre peut s'expliquer et a été expliqué de diverses manières. En particulier, Tamman (439) supposait que les produits de l'hydrolyse, agissant sur l'enzyme, le transforment en une modification inactive susceptible de repasser à la forme active à la suite de la disparition ou de la dilution des produits d'hydrolyse. Mais il est plus naturel et plus satisfaisant pour l'esprit d'expliquer cet état d'équilibre, comme on le fait dans beaucoup de cas analogues en chimie, par l'existence de deux réactions inverses compensées, dont un exemple typique est fourni par la réaction en vase clos d'un acide sur un alcool et par l'état d'équilibre qui en résulte entre le phénomène d'éthérification et son inverse, la saponification.

L'équation suivante, par exemple, exprimera l'état d'équilibre du dédoublement du maltose par la maltase :



Le point d'équilibre est constant pour une même température et une même concentration. Il en résulte immédiatement que l'on doit arriver au même état d'équilibre en présence de maltase, soit que l'on parte du maltose, soit que l'on parte du glucose, pourvu que les concentrations en sucre soient les mêmes.

Autre conséquence, une diastase hydrolysante ne pourra théoriquement jamais produire le dédoublement intégral du corps sur lequel elle agit; l'action sera seulement d'au-

tant plus complète que le point d'équilibre correspondra à une concentration plus élevée en produits de dédoublement. Pratiquement, le point d'équilibre est très voisin, dans les conditions où l'on opère généralement, du dédoublement total, de telle sorte que pour constater son existence on est obligé de se placer dans des conditions de concentration tout à fait spéciales. Et ceci rend fort délicate l'étude de la réversibilité des diastases : la quantité de produit réversé est très faible et, de plus, est répartie à l'état de mélange avec une forte proportion de composés de même nature chimique. Il en résulte de grosses difficultés, parfois insurmontables, pour sa caractérisation et surtout pour son extraction à l'état de pureté.

L'intérêt qui s'attache à l'étude de la réversibilité des diastases hydratantes est actuellement nul au point de vue pratique; mais, théoriquement, il est considérable en ce qui concerne l'interprétation des phénomènes biologiques où ces diastases jouent certainement un rôle important. Nous nous étendrons donc un peu sur les différents travaux relatifs à cette question.

M. Croft Hill (140) paraît avoir observé le premier exemple d'une synthèse effectuée sous l'influence d'une diastase, et cette synthèse résulte d'un phénomène de déshydratation entre deux molécules de glucose. Il a donné à ce phénomène le nom de réversibilité des diastases, bien que des expériences postérieures de M. Emmerling et de M. Croft Hill lui-même aient montré que ce n'était pas à proprement parler un phénomène de réversibilité, puisque la déshydratation ne ramenait pas à un composé identique au composé originel.

Néanmoins, au point de vue qui nous occupe, nous n'avons à retenir que le seul fait de la déshydratation catalytique par les diastases, et c'est pour cette raison que nous le décrirons ici.

Synthèse d'un biose par déshydratation diastasique du glucose. — Comme nous l'avons dit, cette synthèse a été démontrée par M. Croft Hill.

D'après ce que nous avons vu plus haut, du fait qu'une action diastasique hydrolysante est réversible, il faut admettre que les produits de l'hydrolyse limitent l'action de la diastase.

C'était la première chose à démontrer pour le but que se proposait M. Croft Hill.

Pour arriver facilement à ce résultat l'auteur choisit l'hydrolyse du maltose par la diastase, de préférence à l'hydrolyse du saccharose par l'invertine parce que, dans ce dernier cas, O'Sullivan et Tompson (144) ont trouvé que la réaction s'approche beaucoup de la transformation totale; ce qui veut dire, tout au moins, que le point d'équilibre est très voisin du dédoublement total en lévulose et glucose.

Si nous supposons que l'enzyme reste inaltéré pendant la durée d'une expérience, le seul aspect de la courbe, représentant la marche de l'hydrolyse en fonction du temps, montrera si le glucose s'oppose ou non à cette hydrolyse; car, dans ce cas, si le glucose n'empêche pas, la vitesse à chaque instant sera simplement proportionnelle à la quantité de maltose non dédoublée; par exemple, à la moitié du dédoublement, elle sera la moitié de la vitesse initiale.

Mais comme il est impossible de savoir si l'enzyme échappe à la destruction et même qu'on peut regarder comme vraisemblable qu'il se produit une destruction partielle, Croft Hill a procédé comme suit:

Deux flacons contenaient chacun une solution de sucre de même concentration et la même proportion d'enzyme; la seule différence était que dans un flacon il n'y avait au départ que du maltose et, dans l'autre, moitié maltose et moitié glucose. Si, maintenant, le glucose n'a pas d'effet empêchant, le rapport des vitesses initiales de dédoublement du maltose dans l'un et l'autre flacon ne devra pas dépasser 2; or, il fut trouvé beaucoup plus grand.

En prenant pour vitesse initiale la vitesse moyenne entre les résultats donnés par un titrage initial et les premiers titrages suivants, le rapport des vitesses initiales

fut trouvé égal à 3 dans une première série d'expériences où le sucre avait, dans les deux flacons, une concentration égale à 4 p. 100; dans une deuxième série, où la concentration était 20 p. 100, le rapport fut trouvé égal à 4,85. Encore ce chiffre est-il un minimum puisque la vitesse a son maximum tout au commencement de l'expérience et diminue nécessairement ensuite.

Quand le temps pendant lequel on prolonge l'action de l'enzyme est très considérable, afin d'atteindre la limite de réversion, le même point d'équilibre est atteint si le maltose est hydrolysé en glucose, ou le glucose synthétisé en maltose, pourvu toujours que la concentration du sucre total soit la même dans chaque cas.

La position du point d'équilibre est une fonction de la concentration qui se meut avec l'augmentation de cette dernière dans le sens de plus de maltose et de moins de glucose. Par exemple, une solution de maltose à 4 p. 100 ou moins arrive à un point d'équilibre qui se trouve voisin de la conversion totale en glucose, tandis que pour des concentrations de 20 p. 100 il y a une quantité considérable de maltose présent quand le point d'équilibre est atteint, 16 p. 100 environ.

Les dosages qui appuient ces conclusions ont été faits en se basant sur les variations de pouvoir rotatoire et de pouvoir réducteur produits sous l'influence de l'enzyme.

Les changements constatés cadraient toujours avec l'hypothèse de la transformation du glucose en maltose, mais M. Croft Hill n'a pas réussi à isoler le biose produit.

Inutile d'ajouter que des expériences témoins où l'enzyme avait été détruit par ébullition ne manifestaient aucun changement, ce qui démontre que la réversion annoncée est bien le fait de l'enzyme.

Les expériences de Croft Hill étaient assez remarquables dans leurs conséquences pour attirer l'attention des chimistes et des biologistes; aussi ne manquèrent-elles pas de susciter des recherches analogues.

M. Emmerling (142), qui reprit les expériences sur la réversibilité du maltose, confirma dans leur ensemble les

observations de M. Croft Hill, toutefois il trouva que le biose formé n'était pas du maltose, mais l'isomaltose de M. E. Fischer.

M. Croft Hill, revenant sur cette question, n'admet pas les conclusions de M. Emmerling; toutefois il reconnaît comme lui que le biose de réversion n'est pas du maltose; mais, pour lui, ce n'est pas non plus l'isomaltose; il le nomme *révertose*.

Quelle que soit la véritable nature du biose formé dans l'expérience de M. Croft Hill, il n'en résulte pas moins deux faits intéressants qui paraissent bien acquis : 1° la maltose est susceptible de produire la combinaison de deux molécules de glucose, avec élimination d'une molécule d'eau pour donner naissance à un biose; 2° le biose formé n'est pas le maltose : d'où la non réversibilité rigoureuse du phénomène, au sens propre du mot.

La maltase n'est pas le seul enzyme qui soit susceptible d'action analogue par déshydratation. Sans sortir du domaine des sucres, nous avons encore à nous occuper de plusieurs synthèses analogues, par réversibilité d'actions diastasiques, et dans l'une, en particulier, le produit de réversion a pu être isolé et caractérisé.

Synthèse d'un biose par déshydratation diastasique du glucose et du galactose. — MM. E. Fischer et Armstrong (143) ont tenté d'effectuer à l'aide des enzymes de grains de kéfir la combinaison du glucose et du galactose, c'est-à-dire l'action inverse du dédoublement du lactose sous l'influence des mêmes enzymes.

L'expérience a été conduite de la façon suivante : 200^{cm3} d'une solution de lactase (extraite de kéfir en grains) furent additionnés de 100 gr. de galactose et de 100 gr. de glucose, puis de 10^{cm3} de toluène, et conservés à 35° dans un vase bien clos. Le tout fut agité fréquemment pendant 24 heures pour parfaire la solution.

Le cours des changements fut suivi par le contrôle des propriétés optiques; on remarqua pendant les 15 premiers jours une diminution constante des pouvoirs rotatoires.

L'expérience fut continuée pendant 55 jours bien qu'à partir du 15^e aucun changement appréciable ne se produisit.

Après s'être débarrassés par fermentation au moyen de levure haute d'une grande partie de la matière sucrée, ils réussirent à obtenir, à l'état d'osazone, le biose de synthèse : ils le nommèrent *isolactose*.

Le biose formé n'est en effet pas identique au lactose ; ce dernier est hydrolysé par l'émulsine, tandis que l'isolactose n'est pas influencé.

Ils n'ont pu toutefois arriver à isoler l'isolactose à l'état pur.

Dans cette expérience de MM. Fischer et Armstrong, l'action inverse du ferment hydrolysant n'est pas rigoureusement réversible.

Synthèse de l'amygdaline par déshydratation diastasique à partir du glucose et de l'amygdalo-nitrile glucoside. — On sait que M. E. Fischer a réussi, à l'aide d'un ferment soluble obtenu avec la levure de bière, à dédoubler l'amygdaline en une molécule de glucose et une molécule d'un glucoside, l'amygdalonitrile-glucoside. C'est la réaction inverse de celle-ci, effectuée sous l'influence du même ferment, dont M. Emmerling a tenté la réalisation (144).

A cet effet, 30 gr. d'amygdalonitrile-glucoside furent additionnés de 18 gr.,50 de glucose pur et le tout dissous dans 50^{cm}³ de solution de maltase de la levure préparée suivant le procédé indiqué par M. E. Fischer. Après addition d'un peu de toluène, ajouté comme antiseptique, le tout fut conservé à 35° en vase scellé.

Au bout de 3 mois, qu'a duré le contact, le liquide s'était légèrement coloré en jaune.

A l'aide de traitements appropriés, M. Emmerling a réussi à retirer de ce mélange de petites quantités d'amygdaline (0gr.,35 une première fois, 0gr.,50 dans une autre expérience) qu'il a pu caractériser avec sûreté, par son point de fusion, son dédoublement par l'émulsine, enfin le dosage du carbure et de l'hydrogène.

Ici, le produit de réversion est bien identique au produit originel.

Synthèse d'une acétine du glucose par la pancréatine. — La pancréatine, outre ses propriétés peptonisantes, a aussi un pouvoir hydrolysant marqué sur l'amidon. MM. Acree et Hinkins (145) se sont demandés s'il ne serait pas possible d'éthérifier le glucose en utilisant le pouvoir déshydratant de la pancréatine en solution concentrée, pouvoir qu'elle doit posséder théoriquement d'après l'hypothèse de la réversibilité.

Ils ont opéré de la façon suivante : 20 gr. de glucose et 5^{cm3} d'acide acétique ont été dissous dans un lit. d'eau. A 50^{cm3} de cette solution préalablement dilués à 200^{cm3}, ils ont ajouté 0 gr.,50 de pancréatine et 2^{cm3} de toluène. La solution était conservée à 0°.

Les titrages d'acidité, effectués de temps en temps, indiquèrent une diminution lente d'acidité. Après 120 heures, l'acidité correspondait à une solution N/40 (normale au quarantième), tandis qu'elle était au début N/37,75.

Les auteurs sont très réservés quant à la conclusion à tirer de cette expérience et se proposent de poursuivre leurs recherches.

Il nous semble que ce n'est pas sans raison que les auteurs observent cette réserve; la formation d'un éther acétique du glucose sous l'influence de la pancréatine n'est rien moins que prouvée. Les conditions expérimentales sont telles qu'il paraît peu probable qu'une semblable éthérification se produise, à un tel degré de dilution. Si la pancréatine manifestait des propriétés déshydratantes sensibles dans une solution aussi diluée des principes actifs, son pouvoir de réversibilité serait considérable, beaucoup plus qu'il n'est vraisemblable.

Signalons enfin une communication de MM. Arie et Wisner (146) qui ont annoncé avoir effectué la synthèse du saccharose à partir du glucose et du lévulose sous l'influence de l'émulsine. Les expériences détaillées sur ce point n'ont pas été publiées à notre connaissance.

Synthèses diverses effectuées par l'action déshydratante de la lipase. — Le ferment soluble, apte à dédoubler les graisses, et qui a reçu le nom de *lipase*, est très répandu chez les animaux et les végétaux où son rôle doit être considérable. Il était naturel qu'il vint à l'esprit des chercheurs d'essayer de répéter, avec ce ferment, les expériences de réversibilité de Croft Hill. C'est ce qu'ont fait en premier lieu, MM. Kastle et Læwenhardt, puis M. Hanriot et enfin Pottevin. Les résultats obtenus par ces divers savants sont très concluants et établissent avec la plus grande netteté le processus synthétique réversible de la lipase.

Synthèse du butyrate d'éthyle par l'action déshydratante de la lipase du pancréas. — Le butyrate d'éthyle fut choisi par MM. Kastle et Læwenhardt (147) comme base de leurs expériences pour les raisons suivantes : 1° cet éther possède une odeur très caractéristique, différente de celle des composants et qui constitue à elle seule un essai sensible et non sujet à l'erreur ; 2° si on voulait effectuer la synthèse d'une graisse proprement dite, il serait utile, sinon tout à fait nécessaire, d'enlever à l'extrait pancréatique la totalité de la graisse qu'il contient normalement, ce qui aurait pour effet de diminuer considérablement son pouvoir lipolytique.

Des expériences préliminaires leur ayant permis de constater que l'extrait glycéринé de pancréas de porc, ajouté à un mélange d'acide butyrique dilué et d'alcool, déterminait la formation d'une quantité de butyrate d'éthyle perceptible à l'odorat, tandis que des tubes témoins préparés avec de l'extrait de pancréas, rendu inactif par ébullition, n'accusait aucune éthérification, ils effectuèrent une expérience en grand destinée à leur permettre d'isoler en nature et de caractériser le butyrate d'éthyle avec sûreté.

Un premier flacon (A) contenait 1.000 gr. d'extrait de pancréas (provenant de 200 gr. de pancréas frais), 1.900^{cm}³ de solution aqueuse, sensiblement décimale, d'acide

butyrique, 100^{cm3} d'alcool à 95° et 4 gr. de thymol. Un deuxième flacon (B) contenait les mêmes substances, mais l'extrait de pancréas avait été préalablement bouilli. Après 40 heures de contact à la température de 23 à 27°, le contenu des deux flacons était traité de même, en vue d'en retirer si possible du butyrate d'éthyle. Le flacon (A) seul fournit une petite quantité, 1^{cm3} environ, d'un liquide insoluble dans l'eau, à odeur caractéristique de butyrate d'éthyle, sans odeur accessoire d'acide butyrique, qui, par saponification à la potasse ou par hydratation sous l'influence de la lipase en liqueur étendue, donna de l'acide butyrique.

On ne peut donc douter que dans ces conditions la lipase du pancréas de porc n'ait effectué la synthèse de l'alcool et de l'acide butyrique. L'année suivante, 1901, M. Hanriot(148) reprit l'étude de la réversibilité de la lipase du sérum de cheval.

Ayant ajouté du sérum de cheval à un mélange de glycérine et d'acide butyrique dissous dans l'eau, il constata après un certain temps de chauffage à 37° qu'une partie de l'acidité avait disparu. Or, cette disparition ne pouvait provenir que de l'éthérification de la glycérine, car des expériences témoins : 1° sans glycérine, 2° avec les mêmes éléments, mais où l'activité du sérum avait été détruite par ébullition préalable, n'avaient montré aucune diminution d'acidité.

Dans le but d'isoler le ou les éthers butyriques formés dans cette réaction, il fit une expérience en grand portant sur 12 gr. d'acide butyrique, 24 gr. de glycérine, 2 litres de sérum de cheval et 24 litres d'eau. Après des traitements appropriés, il a pu isoler une huile neutre donnant 3gr. de distillat entre 170 et 200° et un résidu neutre. Ces produits sont des éthers butyriques de la glycérine, car ils fournissent ces composés par dédoublement au moyen de la lipase.

Les expériences du même ordre qui ont donné les résultats les plus frappants sont celles de M. Pottevin (149), effectuées d'une façon un peu différente des précédentes.

M. Pottevin emploie le tissu pancréatique en nature après l'avoir dégraissé et finement haché, et il le met en contact avec les éléments à combiner, sans l'intervention de l'eau. Il obtient dans ces conditions des éthérifications portant sur une masse considérable, et les rendements sont tels que ce procédé pourrait presque être utilisé pratiquement dans la préparation de certains éthers.

M. Pottevin a utilisé comme source de lipase le pancréas de porc. Dans ses premières expériences, il préparait un extrait glycérimé par macération du pancréas finement haché, dans la glycérine (100 gr. pour 250 gr. de glycérine); l'extrait était ensuite filtré sous pression.

Parties égales de cet extrait glycérimé et d'acide oléique pur étant mélangées, on suivait par des titrages, répétés de temps en temps, la variation de l'acidité qui allait en diminuant progressivement, indiquant ainsi une éthérification de la glycérine. Il fut en effet possible à l'auteur d'extraire du mélange une huile neutre, caractérisée comme monooléine.

M. Pottevin fait remarquer en outre que l'extrait pancréatique pouvait saponifier cette monooléine, et que dans les deux cas, saponification et déshydratation, la réaction aboutissait, pour une même concentration, à un état d'équilibre caractérisé par la même valeur du rapport entre les poids d'acide libre et combiné.

Dans de nouvelles expériences, M. Pottevin est arrivé à des résultats encore plus concluants. Il employait cette fois du tissu pancréatique, dégraissé, déshydraté et finement haché.

En additionnant de petites quantités de ce pancréas, des mélanges d'acides et d'alcools divers, il obtint des éthérifications très importantes.

La monooléine est dissoute dans 15 fois son poids d'acide oléique, et le mélange est abandonné à l'étuve à 36° en présence de 1 p. 100 de son poids de tissu pancréatique.

Après un temps de contact suffisant, M. Pottevin a pu extraire du mélange de la trioléine identique à l'oléine naturelle.

En remplaçant, dans l'expérience précédente, l'oléine par des alcools divers, on obtient les éthers correspondants; les résultats exposés dans le tableau ci-dessous montrent l'importance du taux de l'éthérification-réalisée avec certains alcools. Les expériences étaient faites à 36°, avec des mélanges équimoléculaires d'alcool et d'acide oléique et 1 gr. de tissu pancréatique pour 100 gr. de liquide. Chaque expérience était accompagnée d'un témoin préparé avec du pancréas rendu inactif par chauffage à 100°.

Durée du contact	Alcool méthylique Ether formé	Alcool éthylique Ether formé	Alcool isomyle Ether formé
1 jour	22 p. 100	9,1	32
10 »	60 p. 100	19,2	77,6
23 »	69 p. 100	21,4	80,1

Les expériences témoin indiquaient au maximum 5 p. 100 d'éther formé.

Non seulement l'acide oléique a pu être ainsi combiné avec divers alcools, mais d'autres acides ont pu être éthérifiés par le même procédé, notamment avec l'alcool amylique.

L'acide stéarique en particulier s'éthérifie aisément.

Les acides acétiques, propionique, butyrique sont éthérifiés à condition que leur proportion dans l'alcool ne dépasse pas une certaine limite. L'action diastasique est arrêtée par l'acide acétique à la dose de 8 gr. pour 100 gr. d'alcool. L'acide lactique est encore plus néfaste, et à la dose de 8 p. 1.000 empêche l'éthérification. Du reste, même à doses faibles, il n'est pas éthérifiable par le tissu pancréatique, pas plus que l'acide benzoïque.

Il est à remarquer que dans les différentes synthèses effectuées par le tissu pancréatique, le ferment n'entre en solution à aucun moment. Si on retire le pancréas du mélange alcool-acide, l'éthérification s'arrête.

Comme nous le faisons remarquer au début, les expériences de M. Pottevin aboutissent à des résultats très intéressants et fort remarquables, il est surprenant qu'elles n'aient pas encore été reprises et généralisées.

Synthèse de l'acide hippurique par l'action déshydratante du tissu rénal. — M. Abelous et Ribaut (150) ont démontré la présence dans le rein d'une diastase susceptible d'effectuer la synthèse de l'acide hippurique en partant du glycolle et de l'acide benzoïque.

A la vérité, ils n'emploient pas dans leurs expériences l'acide benzoïque, mais l'alcool benzylique, dans l'espoir que la chaleur d'oxydation de l'alcool benzylique, se transformant en acide benzoïque sous l'influence d'une oxydase que contient le tissu rénal, favorisera l'action éthérifiante de la diastase.

Ils ont opéré avec les reins pulpés (de cheval et de porc) et afin de supprimer la vie cellulaire, sans tuer les diastases, ils les ont fait macérer dans de l'eau fluorée (à 2 p. 100 de NaFl).

525 gr. de reins de cheval pulpés furent mis en macération dans 1 lit. de solution de fluorure de sodium à 2 p. 100. Le macéré fut divisé en deux parties, dont l'une (A) fut additionnée de 1 gr., 50 de glycolle, 3^{cm} d'alcool benzylique et 3 gr. de carbonate de sodium, et l'autre (B) seulement de 3 gr. de carbonate de sodium. Les deux mélanges furent maintenus à 42°, pendant 24 heures, et traversés par un courant d'air pour favoriser l'oxydation.

MM. Abelous et Ribaut purent extraire du flacon (A) 0 gr., 083 d'acide hippurique et du flacon (B) 0 gr., 050.

Quelques autres expériences donnèrent des résultats analogues.

L'action de la diastase déshydratante du rein de cheval et de porc est, on le voit, extrêmement limitée.

On a vu par ce qui précède que la réversibilité des diastases hydratantes, prise dans le sens le plus rigoureux du mot, n'a pas été réalisée dans les importantes expériences de M. Croft Hill pas plus que dans celles de MM. Fischer et Armstrong; il y a eu obtention d'un isomère, et non retour au composé originel comme le voudrait une véritable réversibilité.

Dans les expériences de M. Pottevin, la question se complique du fait de la non spécificité de la lipase qui peut

donner toute une série d'éthers avec des acides et des alcools différents.

Il n'en est pas moins vrai qu'une chose est bien démontrée, c'est la possibilité, pour les diastases hydratantes placées dans certaines conditions, de changer leur processus analytique en un processus synthétique, c'est-à-dire de devenir déshydratantes; et c'est là un point très important.

En effet, grâce à cette propriété nouvelle, les diastases nous apparaissent comme des régulateurs destinés à maintenir constante la proportion de certaines substances nécessaires à la nutrition. La cellule vient-elle à effectuer une consommation rapide de certains produits d'hydrolyse, la vitesse du dédoublement du composé complexe s'accroît au fur et à mesure de la disparition de ces produits. Si, au contraire, la consommation vient à diminuer, la diastase rétablit l'équilibre en recombinaison, par déshydratation, les principes séparés. Un afflux ou un départ d'eau de la cellule pourra en même temps faciliter l'un ou l'autre processus puisqu'il résulte des expériences précédentes que l'action hydratante ou déshydratante est conditionnée par la concentration.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) CLÉMENT et DESORMES, *Ann. de chimie*, LIX, p. 335 (1806). — (2) BERZÉLIUS, d'après Simon, *Bull. Soc. ch.* [3], XXIX. (3) OSTWALD, *Lerhbuch der allgem. chemie*, II, p. 248. — (4) ÉTARD, *C. R. Ac. des sciences*, LXXXVI, p. 488 (1878). — (5) GREENE et LE BEL, *Bull. Soc. chim.* [2], XXIX (1878). — (6) DULONG et THÉNARD, *Ann. de chim. et phys.* [2], XXIII, p. 440 (1823). — (7) KUHLMANN, *C. R. Ac. des sciences*, XVII, p. 1107 (1838). — (8) GRAHAM, *C. R. Ac. des sciences*, LXIII, p. 471 (1866), et LXVIII, p. 110 (1869). — (9) GLADSTONE et TRIBE, *Chem. News*, XXXVII, p. 245 (1878). — (10) BÆTTGER, *J. f. prak. Chemie*, CVII, p. 41 (1869). — (11) MOISSAN et MOUREU, *C. R. Ac. des sciences*, CXXII, p. 1241 (1896). — (12) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 324 (1905). — (13) BRUNEL, *Thèse D^r ès sciences*, Paris (1905). — (14) GODCHOT, *Thèse D^r ès sciences*, Paris (1907). — (15) DARZENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXVII, p. 869 (1904). — (16) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXII, p. 1257 (1901). — (17) LEROUX, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXIX, p. 672 (1904). — (18) BÉKÉTOFF, *C. R. Ac. des sciences*, XLVIII, p. 442 (1859). — (19) IPATIEW, *J. Soc. ch. et phys. russe*, XXXVI, p. 786 (1904). — (20) PAAL, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXV, p. 2195 (1902). — (21) PAAL et AMBERGER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVII, p. 126 (1904). — (22) GERUM, *Inaug. Dissertation, Erlangen* (1908). — (23) KOLBE, *J. f. prakt. Chemie* [2], IV, p. 418 (1871). — (24) JAHN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXII, p. 989 (1889). — (25) PAAL et AMBERGER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVIII, p. 1406 (1905). — (26) PAAL et AMBERGER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVIII, p. 1409 (1905). — (27) FOKIN, *J. Soc. chim. et phys. russe*, XXXIX, p. 607 (1907). — (28) FOKIN, *J. Soc. chim. et phys. russe*, XXXVIII, p. 855 (1906). — (29) DEBUS, *J. of the ch. Society*, XVI, p. 249 (1863). — (30) VON WILDE, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, VII, p. 352 (1874). — (31) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 355 (1905). — (32) WILLSTATTER

et E. MAYER, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XLI, p. 1475 (1908). — (33) RAOULT, *C. R. Ac. des sciences*, p. 826, LXIX (1869). — (34) WILLSTATTER et TOKUKEI KAMETAKA, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XLI, p. 1480 (1908). — (35) WILLSTATTER, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, p. 3979 et 4456 (1907). — (36) EYKMAN, *Chem. Weekblad*, I, p. 7 (1903). — (37) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXII, p. 210 (1901). — (38) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXII, p. 1254 (1901). — (39) BRETEAU, *C. R. Ac. des sciences*, CXL, p. 942 (1905). — (40) SCHNIDT et MEZGER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XL, p. 4240 (1907). — (41) WILLSTATTER et HANS VERAGUTH, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XL, p. 957 (1907). — (42) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXVII, p. 1025 (1903). — (43) BRUNEL, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXVII, p. 1268 (1903). — (44) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLVI, p. 1193 (1908). — (45) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXVIII, p. 457 et 1257 (1904). — (46) GRASSI, *Gaz. chem. ital.*, XXXVI, p. 505 (1906). — (47) PADOA, *Atti r. Acad. dei Lincei* [5], XV, p. 219 (1906). — (48) PADOA et CARRASCO, *Atti r. Acad. dei Lincei* [5], XV, p. 699 (1906). — (49) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLIV, p. 784 (1907). — (50) PADOA et CARUGHI, *Gaz. chem. ital.*, XXXVI, p. 660. — (51) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 394 (1905). — (52) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXVII, p. 301 (1903). — (53) PADOA et PONTI, *Atti r. Acad. dei Lincei* [5], XV, p. 610 (1906). — (54) DARZENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXIX, p. 868 (1904). — (55) DARZENS et ROOST, *C. R. Ac. des sciences*, CXLVI, p. 933 (1908). — (56) HALLER, *C. R. Ac. des sciences*, CXII, p. 1493, et CXIII, p. 23. — (57) DARZENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXL, p. 152 (1905). — (58) SKITA, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XLI, p. 2938 (1908). — (59) HALLER et MARTINE, *C. R. Ac. des sciences*, CXL, p. 1298 (1905). — (60) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLVI, p. 457 (1908). — (61) GODCHOT, *Bull. Soc. chim.* [4], I, p. 712 (1907). — (62) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLIV, p. 1086 (1907). — (63) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLV, p. 1126 (1907). — (64) SABATIER, *C. R. Ac. des sciences*, CXLIV, p. 880 (1907). — (65) DARZENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXLIV, p. 328 (1907). — (66) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLV, p. 20 (1907). — (67) GODCHOT, *Bull. soc. chim.* [4], I, p. 243 (1907). — (68) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. sciences*, CXL, p. 482 (1905). — (69) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des*

sciences, CXLIV, p. 955 (1907). — (70) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLIV, p. 824 (1907). — (71) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXV, p. 278 (1902). — (72) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXV, p. 225 (1902). — (73) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXIV, p. 689 (1902). — (74) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXVIII, p. 245 (1904). — (75) IPATIEW, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XL, p. 1270 (1907). — (76) IPATIEW, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XL, p. 1278 (1907). — (77) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 344 (1905). — (78) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 351 (1905). — (79) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 367 (1905). — (80) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 399 et 402 (1905). — (81) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 415 (1905). — (82) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 423 (1905). — (83) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 345 (1905). — (84) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 353 (1905). — (85) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 415 (1905). — (86) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 352 (1905). — (87) IPATIEW, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XLI, p. 993 (1908). — (88) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLVII, p. 17 (1908). — (89) REISET, *C. R. Ac. des sciences*, XV, p. 162 (1842). — (90) WOLTERECK, *C. R. Ac. des sciences*, CXLVI, p. 124 (1908). — (91) BRUNEL et WOOGG, *C. R. Ac. des sciences*, CXLV, p. 922 (1907). — (92) IPATIEW, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XL, p. 1281 (1907). — (93) IPATIEW et JAKOWLEW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLI, p. 996 (1908). — (94) IPATIEW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLI, p. 993 (1908). — (95) IPATIEW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLI, p. 991 (1908). — (96) SENDERENS, *Bull. de la Soc. chim.* [4], III, p. 823 (1908). — (97) DE REY-PAILHADE, *C. R. Acad. des sciences*, CVI, p. 1683, et CVII, p. 43 (1888). — (98) ABELOUS et RIBAUT, *C. R. Soc. de biologie*, LV, p. 1078 (1903). — (99) LANGLOIS, *Ann. de chim. et phys.* [3], I, p. 111 (1841). — (100) COQUILLON, *C. R. Ac. des sciences*, LXXXIV, p. 1503 (1877). — (101) TRILLAT, *Thèse Dr ès sciences*, Paris (1901). — (102) SENDERENS, *Bull. Soc. chim.* [4], III, p. 109 (1908). — (103) IPATIEW, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XXXV, p. 1047 (1902). — (104) IPATIEW, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XXXIV, p. 3579 (1901). — (105) IPATIEW, *Berichte d. d. chem.*

Gesell., XXXVII, p. 2961-2985 et 2986-3005 (1904). — (106) IPATIEW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXV, p. 1047 (1902). — (107) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* [4], III, p. 121 (1908). — (108) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 458 (1905). — (109) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* [4], III, p. 123 (1908). — (110) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* [3], XXXV, p. 650 (1906). — (111) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 433 (1905). — (112) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 457 (1905). — (113) H. ERDMANN et KÖTHNER, *Zeit. f. ang. Chemie*, XVIII, p. 48 (1898). — (114) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 442 (1905), et *Bull. Soc. chim.* [3], XXI, p. 530 (1899). — (115) ALEXANDER, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XXXII, p. 2381 (1899). — (116) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de chim. et phys.* [8], IV, p. 452 (1905). — (117) A. GAUTIER, *Bull. Soc. chim.* [3], XXIX, p. 394 et suivantes. — (118) M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [4], IX, p. 431 (1866). — (119) IPATIEW, *Journ. Soc. phys. et chim. russe*, XXXV, p. 577 (1903). — (120) SENDERENS, *C. R. Ac. des sciences*, CXLIV, p. 381 (1907). — (121) LEMOINE, *Bull. Soc. chim.* [4], III, p. 935 (1908). — (122) IPATIEW, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XXXV, p. 1047 (1902). — (123) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLVII, p. 106, et CXLVI, p. 1376 (1908). — (124) IPATIEW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVII, p. 2961 (1904). — (125) ZÉLINSKY, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XL, p. 4743 (1907). — (126) SABATIER et MAILHE, *C. R. Ac. des sciences*, CXLIV, p. 786 (1907). — (127) SENDERENS, *Bull. Soc. chim.* [4], III, p. 823 (1908). — (128) IPATIEW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVII, p. 2986 (1904). — (129) SENDERENS, *Bull. Soc. chim.* [4], III, p. 634 (1908). — (130) SENDERENS, *Bull. Soc. chim.* [4], I, p. 690, (1907). — (131) SENDERENS, *Bull. Soc. chim.* [4], I, p. 695 (1907). — (132) IPATIEW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVII, p. 2986 (1904). — (133) IPATIEW, *J. Soc. chim. phys. russe*, XXXVI, p. 762 (1904). — (134) IPATIEW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVI, p. 1990 (1903). — (135) SENDERENS, *Bull. Soc. chim.* [4], I, p. 692 (1907). — (136) IPATIEW, *J. Soc. chim. et phys. russe*, XXXVIII, p. 92 (1906). — (137) WILLIAMSON, *J. of the chem. Soc.*, IV, p. 106 et 229 (1851). — (138) KNEVENAGEL, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXVII, p. 2345 et XXXVII, p. 4461. — (139) TAMMAN, *Ztsch. physiol. Chemie*, XVI, p. 271 (1892). — (140) CROFT HILL, *J. of the chem. Soc.*, LXXIII, p. 634 (1898), et LXXXIII, p. 578 (1903). — (141) O'SULLIVAN et TOMPSON, *J. of the chem. Soc.*, LVII, p. 834

(1890). — (142) EMMERLING, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXIV, p. 600 et 2206 (1901). — (143) E. FISCHER et ARMSTRONG, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXV, p. 3144 (1902). — (144) EMMERLING, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXIV, p. 3810 (1901). — (145) ACREE et HINKINS, *Am. chem. Journ.*, XXVIII, p. 370 (1902). — (146) ARIE et WISER, *Proced. K. Acad. Wetensch. Amsterdam*, VI, p. 605 (1904). — (147) KASTLE et LEWENHART, *Am. chem. J.*, XXIV, p. 491 (1900). — (148) HANRIOT, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXII, p. 212 (1901). — (149) POTTEVIN, *C. R. Ac. des sciences*, CXXXVI, p. 1152 (1903), et CXXXVIII, p. 378 (1904). — (150) ABELOUS et RIBAUT, *C. R. Soc. biologie*, LII, p. 543.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	v
PREMIÈRE PARTIE : HYDROGÉNATION PAR CATALYSE	
CHAPITRE I. — Méthodes générales.	1
CHAPITRE II. — Hydrogénation catalytique par le palladium.	29
CHAPITRE III. — Hydrogénation catalytique par le platine.	36
CHAPITRE IV. — Hydrogénation catalytique par le nickel.	44
CHAPITRE V. — Hydrogénation catalytique par le cobalt.	72
CHAPITRE VI. — Hydrogénation catalytique par le cuivre	73
CHAPITRE VII. — Hydrogénation catalytique par le fer.	79
CHAPITRE VIII. — Hydrogénation catalytique par les oxydes métalliques.	82
CHAPITRE IX. — Hydrogénation catalytique par les ferments	91
DEUXIÈME PARTIE : DÉSHYDROGÉNATION PAR CATALYSE	
CHAPITRE I. — Généralités.	94
CHAPITRE II. — Déshydrogénation des alcools à haute température.	100
CHAPITRE III. — Déshydrogénation des alcools à température modérée.	105
CHAPITRE IV. — Déshydrogénation catalytique des carbures	113
CHAPITRE V. — Synthèse des pétroles	118
CHAPITRE VI. — Divers catalyseurs déshydrogénants autres que les métaux.	121
TROISIÈME PARTIE : DÉSHYDRATATION PAR CATALYSE	
CHAPITRE I. — Déshydratation par voie sèche.	127
CHAPITRE II. — Déshydratation par voie humide	145
CHAPITRE III. — Déshydratation par les diastases	150
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	164

PARIS. — IMP. LEVÉ, RUE CASSETTE, 17. — S.

PARIS. — IMP. LEVÉ, RUE CASSETTE, 17. — S.
